

UNTERSUCHUNG DES EINFLUSSES
DES KRISTALLGITTERS AUF DAS
STREUVERHALTEN VON
STICKSTOFFMONOXIDMOLEKÜLEN

Dissertation
der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Björn Simon

1980





Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNTERSUCHUNG DES EINFLUSSES
DES KRISTALLGITTERS AUF DAS
STREUVERHALTEN VON
STICKSTOFFMONOXIDMOLEKÜLEN

Dissertation
der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Björn Simon
aus Offenbach

München, den 9-11-1987

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Walther

2. Gutachter: Prof. Dr. H. W. Schrötter

Tag der mündlichen Prüfung: 11.3.1988

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, vertiefte Kenntnisse über die Dynamik der Wechselwirkung zwischen Molekülen und Festkörperoberflächen zu gewinnen, insbesondere über die Beeinflussung des physikalischen Streuvorganges durch das Phononenspektrum des Substratmaterials. Hierfür wurden Messungen an Diamant- und Graphitoberflächen vorgenommen. Bei der Streuung an Graphit konnte aus der Temperaturabhängigkeit winkelaufgelöster Geschwindigkeitsmessungen spekulär gestreuter Moleküle durch Modifikation eines Hard-Cube-Modells die Anzahl der effektiv am Wechselwirkungsprozeß beteiligten Oberflächenatome erstmals experimentell bestimmt werden. Die Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen einer klassischen Trajektorienstudie ist sehr gut. Die genaue Analyse ergibt, daß die Maxima der spekulären Winkelverteilungen mit steigender Oberflächentemperatur in Richtung zur Oberflächennormalen drehen. Der Betrag der Drehung wird durch die effektive Masse bestimmt. Dies erlaubt den Umkehrschluß : Da die Winkelverteilungen spekulär an der Diamantoberfläche gestreuter Teilchen nicht drehen, und da die Schallgeschwindigkeit in Diamant etwa um eine Größenordnung höher liegt als in Graphit, ist wegen der mehrdimensionalen Ausbreitung der durch das Streuteilchen angeregten Störung eine um wenigstens zwei Größenordnungen höhere effektive Masse zu erwarten. Dies ist konsistent mit Geschwindigkeitsmessungen direkt gestreuter Moleküle: Sie weisen auf eine elastische Wechselwirkung hin. Andererseits zeigt auch das Hard-Cube-Modell, daß bei einer hohen effektiven Wechselwirkungs-masse Teilchen direkt elastisch gestreut werden.

Das bei niedrigen Eingangsenergien (0.08 eV) beobachtete, leicht subelastische Verhalten der durchschnittlichen Teilchengeschwindigkeiten nach der Streuung an der Graphitoberfläche konnte bei der doppelten Eingangsgeschwindigkeit weiter bestätigt werden. Hier nimmt der durchschnittliche Energieverlust spekulär gestreuter Teilchen stark zu. Dies stimmt überein mit der experimentellen Beobachtung, daß sich die Winkelverteilungen beim Übergang von der hoch- zur niederenergetischen Streuung kaum weiter verbreitern.

Die Temperaturabhängigkeit des Impulsverlustes parallel und senkrecht zur Oberfläche spekulär gestreuter Stickstoffmonoxidmoleküle wurde bei hohen Eingangsstrahlenergien untersucht. Prinzipiell ergeben sich ähnliche Resultate wie bei der niederenergetischen Streuung. Der Impulsverlust wird bei den hohen Geschwindigkeiten allerdings größer, bleibt jedoch im Intervall von 200 K - 700 K insgesamt unabhängig von der Substrattemperatur.

Die Untersuchung des Rotationsfreiheitsgrades ergab folgendes Bild: Die Rotationstemperatur der an Diamant gestreuten Moleküle lag durchweg höher als die der an Graphit gestreuten Moleküle.

Das Sättigungsverhalten der Rotationstemperatur wurde an beiden Oberflächen beobachtet. Differentielle Messungen, bei denen die Rotationstemperatur separat für elastisch und inelastisch gestreute Teilchen bestimmt wurde, lassen jedoch etwas unterschiedliche Interpretationen für die Rotationskühlung zu. Bei hohen Strahlenergien wurden bei der Diamantoberfläche in spekulärer Streurichtung Rotationsregenbögen beobachtet. Dies steht in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen, die in diesem Energiebereich für starre korrigierte Oberflächen ein solches Phänomen erwarten lassen.

Bei der Graphitoberfläche ergab sich im selben Energieintervall keine experimentelle Evidenz für Rotationsregenbögen. Daraus kann geschlossen werden, daß bei der Streuung an der harten Diamantoberfläche Prozesse, die zu hohen Rotationsübergängen führen, wirksam sind.

Drei verschiedene experimentelle Methoden kamen für die unterschiedlichen Aufgabenstellungen zur Anwendung:

- massenspektroskopisch wurden die Winkelverteilungen der an den beiden Oberflächen gestreuten NO-Moleküle ermittelt;
- durch die resonante Zwei-Photonen-Ionisation wurde die Besetzungs-dichteverteilung über die einzelnen Rotationsniveaus bestimmt;
- durch zusätzliche Einführung eines Faraday-Käfigs in die Winkelverteilung erlaubte diese Technik die gleichzeitige Bestimmung der Geschwindigkeit der gestreuten Teilchen.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Experimenteller Aufbau	4
2.1	Überblick.	4
2.2	Lasersystem.	5
2.3	Excimerlaser	5
2.4	Farbstofflaser	6
2.5	Frequenzverdopplung.	8
2.6	Molekularstrahlapparatur	10
2.7	Laserdiagnostikvorrichtung in der Streukammer	14
2.8	Referenzzelle.	16
2.9	Nachweissystem	17
2.10	Prinzip der zustandsselektiven Geschwindigkeitsmessung	17
2.11	Andere Methoden der Geschwindigkeitsmessung.	20
3.	Oberflächen.	22
3.1	Die Graphitoberfläche.	22
3.2	Die Diamantoberfläche.	23
4.	Spektroskopie des NO-Moleküls.	27
5.	Die Zwei-Photonen-Ionisation	35
5.1	Prinzipielle Überlegungen	35
5.2	Temperaturbestimmung und Kalibrierung der Methode	39
6.	Messungen an Graphit	45
6.1	Winkelverteilungen	45
6.2	Geschwindigkeitsverteilungen spekulär gestreuter Teilchen	49
6.2.1	Experimentelle Ergebnisse	49
6.2.2	Interpretation.	54
6.2.3	Physikalische Schlußfolgerungen	57
6.3	Bestimmung der effektiven Masse.	58
6.3.1	Drehung der Winkelverteilungen.	58

6.3.2	Interpretation.	62
6.3.2.1	Hard-Cube-Modell.	62
6.3.2.2	Modifiziertes Hard-Cube-Modell.	63
6.3.2.3	Der Impulstransfer innerhalb der Winkelverteilungen.	71
6.3.3	Bestimmung des Energieakkommodationskoeffi- zienten	77
6.3.3.1	Das Modell von Brako.	77
6.3.3.2	Experimenteller Überblick	78
7.	Messungen an der Diamantoberfläche	83
7.1	Winkelverteilungen	83
7.2	Rotationstemperaturen.	87
7.3	Rotationsregenbögen.	92
8.	Theorie.	98
8.1	Zusammenfassung des Theorieabschnittes	99
8.2	Das Modell von Nyman und Petterson	101
8.3	Der Formalismus der generalisierten Langevin-Gleichungen	103
8.4	Das klassische Trajektorienmodell von Polanyi und Wolf	109
8.5	Die Theorie von Tanaka und Sugano.	110
8.6	Der Einfluß der Oberflächenkorrugation in klassischen und quasiklassischen Modellen.	111
8.7	Die semiklassische Theorie von DePristo.	112
8.8	Quantenmechanische Modelle	113
8.9	Die Theorie von Brenig et al.	114
8.10	Modelle zur desorptiven Rotationskühlung	118
Anhang.		120
Literatur		123
Referenzen		
Lebenslauf		

1. Einleitung

Seit den ersten Experimenten von Estermann, Stern und Frisch /1.1-1.4/, die den Wellencharakter der Materie durch Diffraktion von niederenergetischen He-Atomen und H₂-Molekülen an LiF-Oberflächen nachwiesen, ist das Interesse am elementaren Verständnis von Gas-Oberflächenwechselwirkungsprozessen außerordentlich angestiegen. Für die Beherrschung der neueren Entwicklungen vieler Schlüsseltechnologien, wie der Mikroelektronik, der Halbleiterlasertechnik oder der Katalysatortechnik sind grundlegende Kenntnisse aus dem Bereich der Gasphasen-Festkörper-Wechselwirkung von entscheidender Bedeutung.

Nachdem es möglich war, die statischen Eigenschaften der Oberfläche, z.B. ihre Struktur, ihre Bedeckung, die Struktur der Bedeckung und in einigen Fällen auch das Oberflächenwechselwirkungspotential aus den Intensitäten der Beugungsmaxima thermischer, elastisch gestreuter He- und H-Atome zu bestimmen, gelang es Toennies et al. /1.5, 1.6/ 1981 erstmals, auch deren dynamische Eigenschaften aus Daten niederenergetischer, inelastisch gestreuter He-Atome zu bestimmen. Für eine Reihe von Ionenkristallen /1.7 - 1.9/ und Metalloberflächen /1.10/ wurden Rayleigh-Phononendispersionsrelationen aufgenommen und durch theoretische Berechnungen bestätigt. Comsa und seinen Mitarbeitern gelang kürzlich (1986) /1.11, 1.12/ sogar der Nachweis des Einflusses einer Sauerstoffbedeckung auf die Phononendispersionsrelation einer Platinoberfläche.

Auch die Streuung leichter Moleküle läßt die Bestimmung der Oberflächenstruktur zu. Deren zusätzliche Freiheitsgrade erlauben darüber hinaus einen weiteren Streuprozess, den T→R-Prozess. Zuerst wurde dieser Prozess, bei dem Translationsenergie in Rotationsenergie umgewandelt wird, von Rowe und Ehrlich /1.13/ in den Beugungsverteilungen der an MgO gestreuten H₂⁻, D₂⁻ und HD-Moleküle gefunden. Der direkte Nachweis gelang Allison und Feuerbacher 1985 /1.14/ mit einer Flugzeitmethode. Deren Analyse gestattete es sogar, die Beiträge einzelner Phononen zum Energieaustauschprozess mit zu bestimmen.

Bei schweren Molekülen, z.B. NO, CO, N₂, CO₂ etc. liegen hingegen die rotatorischen Energieniveaus wesentlich dichter beieinander; zudem sind auf der Festkörperseite bei der Streuung thermischer Molekularstrahlen Multiphononenprozesse mit zu berücksichtigen, so daß die bei der Streuung leichter Atome und Moleküle erfolgreichen Methoden hier nicht mehr angewendet werden können. Die Charakterisierung des Translations- und des rovibronischen Quantenzustandes eines Moleküls vor und nach dem Streuprozess macht daher den Einsatz von Laserverfahren erforderlich.

So lassen sich beispielsweise mit der Methode der laserinduzierten Fluoreszenz Moleküle selektiv in einem bestimmten Vibrations-Rotations-Zustand nachweisen. Allerdings wird damit nicht die Nachweissensibilität der in der vorliegenden Arbeit angewendeten Zwei-Photonen-Ionisation erreicht, die zudem simultan die Bestimmung der Geschwindigkeit der Streupartikel und damit gleichzeitig die Erfassung aller molekularen Freiheitsgrade ermöglicht. Die Analyse von Winkel- und Geschwindigkeitsverteilungen erlaubt hingegen nur den Test einfacher Modellvorstellungen zur Impuls- und Energieübertragung.

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluß des Kristallgitters auf den Streuprozess zu analysieren. Dazu wurde das Wechselwirkungsverhalten des NO-Moleküls mit der resonanten zustandsselektiven Photoionisationsmethode bei der Streuung an der Diamantoberfläche untersucht und mit experimentellen Resultaten aus der Graphitstreuung verglichen. Die beträchtliche Variation im Elastizitätsmodul dieser beiden Materialien ermöglichte Einblicke in die Abhängigkeit der Rotations- und der Translationsfreiheitsgrade von den Eigenschaften der Oberfläche.

Die Arbeit ist in acht Kapitel unterteilt. Nach der Einführung im ersten Kapitel folgen im zweiten die experimentellen Details. Die wesentlichen Informationen über die Präparation der Oberflächen und deren charakteristische physikalische Eigenschaften enthält Kapitel drei. Die Kapitel vier und fünf befassen sich mit der Spektroskopie des NO-Moleküls und der Zwei-Photonen-Ionisation. In Kapitel sechs wird das Hard-Cube-Modell so modifiziert, daß aus der Analyse der Temperaturabhängigkeit der mittleren Geschwindigkeit spekulär an Graphit gestreuter Moleküle die effektive

Wechselwirkungsmaße bestimmt werden kann. Die Überlegungen zum Energieakkommodationskoeffizienten im selben Kapitel sind konsistent mit Betrachtungen zur Halbwertsbreite der Winkelverteilungen. Außerdem enthält dieses Kapitel einen vollständigen Überblick über alle bisher durchgeführten kombinierten Messungen von Geschwindigkeits- und Winkelverteilungen. Kapitel sieben faßt die Resultate der Messungen an Diamant zusammen und im achten Kapitel werden die Prinzipien der wichtigsten Theorien zur Streuung schwerer Atome und Moleküle an Festkörperoberflächen vorgestellt.



2. Experimenteller Aufbau

2.1 Überblick

Die Untersuchung der Streuung von NO-Molekülen an Festkörperoberflächen wurde mit Hilfe der Zwei-Photonen-Ionisation an einer Ultrahochvakuum-apparatur mit einem gepulsten, differentiell gepumpten NO-Überschallstrahl durchgeführt. Bevor die für das Experiment bedeutsamen Komponenten und apparativen Details ausführlicher beschrieben werden, sei zunächst anhand von Abb. 2.1 ein schematischer Überblick über den gesamten experimentellen Aufbau gegeben.

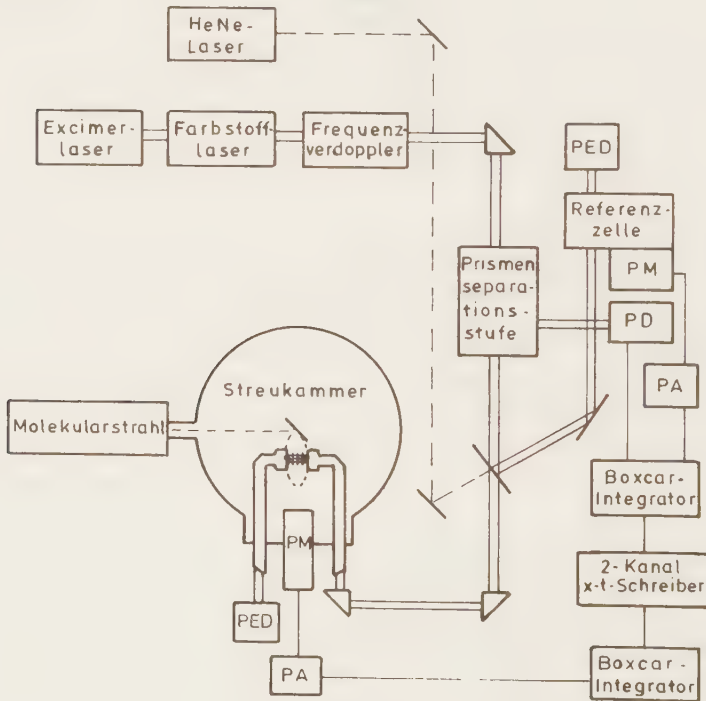


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus

(PD = Photodiode , PM = Photovervielfacher, PA = Vorverstärker, PED = Pyroelektrischer Detektor).

Ein durchstimmbares Farbstofflasersystem mit Kalium-Penta-Borat Frequenzverdopplerkristall erzeugte die Anregungslichtpulse im benötigten Wellenlängenbereich. Das Laserlicht wurde mit Hilfe von drei 90 Grad-Prismen in die Streukammer gelenkt. Außerdem wurde ein Teil des Anregungslichts durch eine Referenzzelle geleitet. Als Justierhilfe diente dabei ein He-Ne-Laser; sein Licht ließ sich über die Reflexion an einem Spiegel dem Strahlengang der ultravioletten Anregungslichtpulse durch Streukammer und Referenzzelle überlagern. Das Fluoreszenzlicht der angeregten Moleküle in der Referenzzelle wurde senkrecht zur Anregung durch einen UV-empfindlichen Photovervielfacher nachgewiesen, die bei der Zwei-Photonen-Ionisation erzeugten Ionen in der Streukammer durch einen Ionenmultiplier. Die Signale aus Streukammer und Referenzzelle wurden vorverstärkt, in einem Boxcar-System verarbeitet und gleichzeitig von einem Zweikanalschreiber in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge aufgezeichnet.

2.2. Lasersystem

2.3 Excimerlaser

Zur Anregung des Farbstofflasers diente ein Excimerlaser (Lambda Physik EMG 201); er wurde mit einer Gasmischung aus Xe, HCl und Ne bei einem Fülldruck von 3000 hPa betrieben. Das Prinzip des Excimerlasers ist seit einigen Jahren bekannt [2.1]: In einer schnellen Gasentladung bilden sich im Laserrohr angeregte XeCl-Exciplexe. Diese Quasimoleküle zerfallen mit einer Lebensdauer von etwa 11 ns in den nicht stabilen Grundzustand. Dabei kommt es zur Aussendung von verstärkter Spontanstrahlung bei einer Wellenlänge von 308 nm.

Das Entladungsrohr des verwendeten Lasers war mit MgF₂-Scheiben abgeschossen, von denen eine eine bedampfte Rückseite besitzt und gleichzeitig als Endreflektor dient. Das Strahlprofil besaß die Dimensionen von etwa 9 mm Höhe und 22 mm Breite; die Strahldivergenz betrug ungefähr 4mrad. Die Pulsleistung des Excimerlasers konnte mit einem kalorimetrischen Meßkopf (Laser Instrumentations) kontrolliert werden; bei einer Repetitionsrate von 10 Hz erhielt man etwa 300 mJ pro Einzelpuls.

2.4 Farbstofflaser

Für die Umwandlung der Excimerlaserpulse in schmalbandige, durchstimmbare Laserstrahlung im gewünschten Wellenlängenbereich sorgte ein Farbstofflaser (Lambda Physik FL 2000 E) mit Oszillator, Vor- und Endverstärkerstufe (siehe Abb. 2.2).

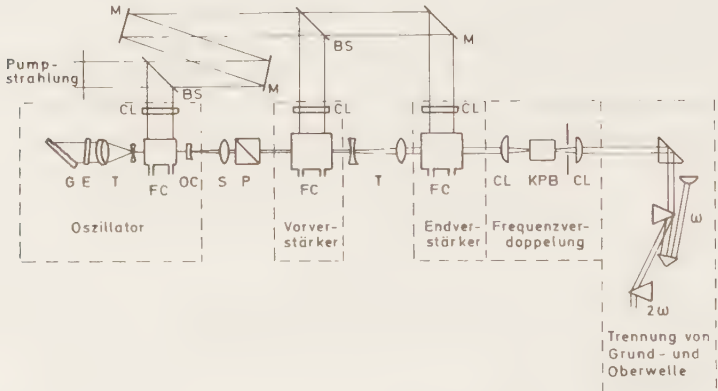


Abb. 2.2: Excimergepumpter Farbstofflaser mit Vor- und Endverstärkerstufe und anschließender Frequenzverdopplereinheit.

Der Resonator bestand aus einem Stufengitter (600 Striche pro mm) in Littrow-Anordnung als wellenlängenselektivem Endreflektor und einer vergüteten plankonkaven Linse ($f = -50 \text{ mm}$) als Auskoppelspiegel. Um möglichst viele Gitterstriche auszuleuchten und die Auflösung zu verbessern, durchlief das Licht in der Oszillatorzelle ein Teleskop mit 25-facher Aufweitung $/2.2/$. Durch den Einsatz eines Fabry-Perot-Etalons (2 mm Dicke, Finesse 16, freier Spektralbereich 1.7 cm^{-1}) zwischen Gitter und Teleskop ließ sich die Durchlaßkurve des Resonators auf eine einzelne Mode einengen; dadurch ergab sich eine Laserbandbreite von etwa $0,08 \text{ cm}^{-1}$. Das schmalbandige gefilterte Licht aus der Oszillatorstufe wurde durch eine vergütete Sammellinse ($f = 150 \text{ mm}$) geschickt, um eine niedrige Strahldivergenz zu erhalten; außerdem begünstigte die Aufweitung des Oszillatorstrahls eine höhere Extraktion der in die Verstärkerstufen gepulsten Pumpenergie.

Zur Erzielung einer effizienten Frequenzverdopplung war polarisiertes Licht erforderlich; dafür sorgte ein Glan-Foucault-Polarisator vor den Verstärkerstufen. Der Excimerlaserpumpstrahl wird zwischen Oszillator und den nachfolgenden Verstärkerstufen über eine Verzögerungsstrecke geführt, um die Spontanemission des Farbstofflaseroszillators zu unterdrücken und das Laserlicht des Resonators weiterzuverstärken.

Als Laserfarbstoff wurde im Experiment eine Lösung aus Coumarin 2 bzw. Coumarin 47 in Methanol verwendet. Die Farbstoffkonzentration in der Oszillatorzelle betrug $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l Coumarin 47. Der Vorverstärker wurde mit Coumarin 2 derselben Konzentration, der Endverstärker mit einer dreifach verdünnten Konzentration betrieben. Beide Stufen arbeiteten im Sättigungsbereich, wodurch die Laserausgangleistung stabiler wird.

Zwischen Vor- und Endverstärker wurde ein weiterer Strahlaufweiter eingebaut. Es handelt sich dabei um ein zweilinsiges Galileisches Fernrohr; beide Linsen sind aus unbedampftem Quarz gefertigt. Die Brennweite der vorderen Linse beträgt $f = -50$ mm, die der hinteren $f = 150$ mm. Es vergrößert den Durchmesser des Farbstofflaserstrahls nochmals um das Doppelte. Dies bewirkt eine bessere Ausnutzung des Farbstoffmediums im Endverstärker; der wiederum kann mit einer wesentlich höheren Excimerlaserleistung gepumpt werden, da die Verstärkersättigungsenergie proportional dem vom Farbstofflaserstrahl ausgeleuchteten Volumen ist.

Mit frischer Farbstofflösung konnten bei schmalbandigem Laserbetrieb Pulsenergien von über 50 mJ gemessen werden (mit einem pyroelektrischen Detektor, Molelectron J3-05); wegen der relativ schlechten Photostabilität der Coumarin-Farbstoffe waren während der Experimente Werte von 25 - 30 mJ die Regel. Das Durchstimmen des Farbstofflasersystems erfolgte mechanisch durch synchrones Drehen des Gitters und Verkippen des Fabry-Perot-Etalons. Dies wurde von zwei Schrittmotoren besorgt, die von einem Mikrocomputer angesteuert wurden (Lambda-Physik Fl 580). Innerhalb der Abstimmungsgrenzen von $22,2 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 667 \text{ GHz}$ bei 452 nm) ließ sich die Wellenlänge schrittweise verändern. Das Zeitintervall zwischen zwei Schritten und die Schrittweite waren vorwählbar.

Die spektrale Qualität des Farbstofflaserlichts wurde mit Hilfe eines Monitor-Etalons (3,05 mm Dicke, Finesse 20, freier Spektralbereich $1,1 \text{ cm}^{-1}$) ständig überwacht.

2.5 Frequenzverdopplung

Die für die Experimente benötigten Anregungslichtpulse im ultravioletten Spektralbereich (226 nm) erhält man durch Frequenzverdopplung der Farbstofflaserstrahlung. Dazu wurde das linear polarisierte Laserlicht durch eine Zylinderlinse ($f = 170 \text{ mm}$) in einen 10 mm langen KPB-Kristall ($\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) fokussiert. Im Inneren des Kristalls wurde ein Teil des blauen Lichts in Strahlung der doppelten Frequenz umgewandelt. Die physikalischen Grundlagen der Frequenzverdopplung werden zum Beispiel von Bloembergen /2.3/ beschrieben; KPB-Kristalle sind erstmals von Dewey et al. /2.4/ verwendet worden.

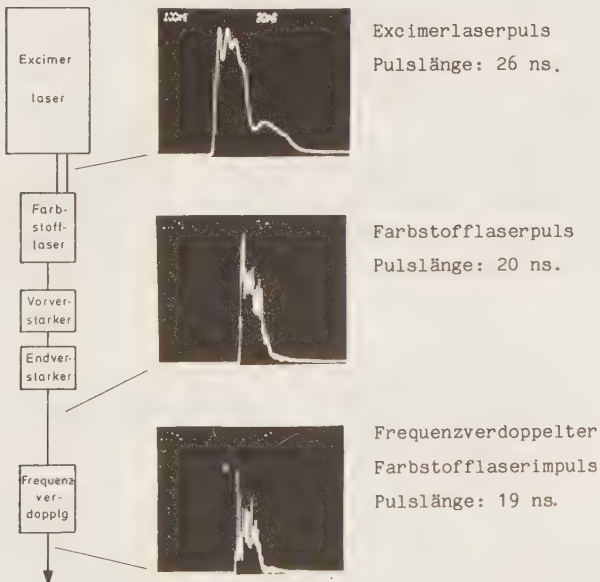
KPB ist ein doppelbrechender Kristall; die in der experimentellen Konfiguration vertikal polarisierte, einfallende Laserstrahlung breitete sich als ordentlicher Strahl aus. Das frequenzverdoppelte Licht als außerordentlicher Strahl war daher horizontal polarisiert. Um Phasenanpassung, das heißt, gleichen Brechungsindex für ordentlichen und außerordentlichen Strahl im Medium zu erreichen, mußte der Kristall bei Änderung der Laserwellenlänge senkrecht zum Laserstrahl verkippt werden.

Die ultraviolette Strahlung aus dem Kristall wurde, wie Abb. 2.2 zeigt, mit einer Zylinderlinse ($f = 170 \text{ mm}$) parallelisiert und durch eine Kombination von Dispersionsprismen und einem 90 Grad-Prisma von der Fundamentalstrahlung getrennt. Mit dieser Anordnung wurde gewährleistet, daß sich bei einer Wellenlängenänderung nicht die Strahlrichtung des UV-Lichts änderte, was für die Justierung des Strahlengangs, besonders bei laufendem Experiment, von großer Bedeutung war.

Die Pulsenergie der frequenzverdoppelten Strahlung konnte mit demselben pyroelektrischen Detektor kontrolliert werden wie die der Farbstofflaserstrahlung; im Einzelmodenbetrieb des Farbstofflasers ließen sich frequenzverdoppelte Pulse mit einer Energie von bis zu $500 \text{ }\mu\text{J}$

erzeugen. Die Pulsenergie der ultravioletten Strahlung hing quadratisch von der Eingangspulsenergie in den Verdopplerkristall ab. Das zeitliche Profil der Laserpulse ließ sich mit einer schnellen Vakuumphotodiode (Valvo, UVHC 20, Saphirfenster, Anstiegszeit $< 0.2 \text{ ns}$) auflösen (siehe Abb. 2.3).

Abbildung 2.3:



Der Excimerlaser erzeugte einen intensiven Puls von etwa 26 ns Dauer, gefolgt von einem zweiten, intensitätsschwächeren Puls. Die Farbstofflaserstrahlung folgte dem zeitlichen Verlauf der Pumpstrahlung; erkennbar ist jedoch eine Verschmälerung auf etwa 20 ns und das Verschwinden des zweiten schwachen Pulses.

Die quadratische Intensitätsabhängigkeit des Konversionsprozesses verkürzte den frequenzverdoppelten Puls nochmals. Zu Justierzwecken konnten die

ultravioletten Laserpulse an fluoreszierenden Materialien sichtbar gemacht werden.

2.6 Molekularstrahlapparatur

Die Apparatur, in der die Streuexperimente durchgeführt wurden, bestand aus einem differentiell gepumpten Überschall-Molekularstrahl und einer UHV-Streukammer aus Edelstahl.

Aus einem thermischen Reservoir mit einem stabil einstellbaren Druck wurden Gasteilchen durch eine gepulste Düse (siehe Abb. 2.4) /2.5, 2.6/ in drei hintereinander angeordneten Kammern expandiert, in denen durch zwei vergoldete Nickelskimmer (Beam Dynamics, Inc. Mod. 2) und eine Blende Divergenz und Geometrie des Molekularstrahls festgelegt wurden. Zwei differentielle Diffusionspumpstufen sorgten für die Beseitigung der ausgeblendeten Teilchen und für ein Druckgefälle des Restgases zur anschließenden Streukammer, die durch eine Kombination von Diffusionspumpe und einem He-Kompressor separat evakuiert wurde. In der Streukammer ließ

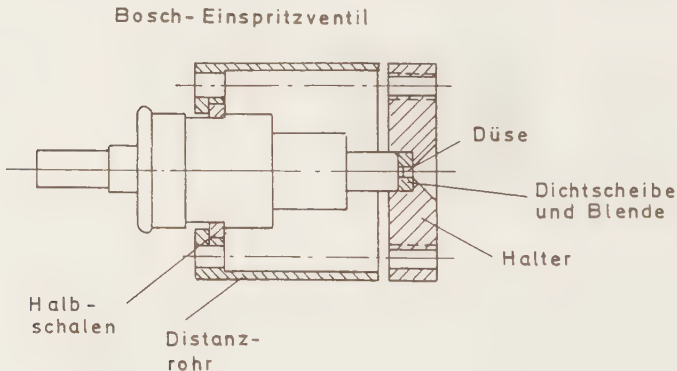


Abb. 2.4: Gepulstes Einspritzventil.

sich der Restgasdruck, der mit Hilfe zweier Ionisationsvakuummeterröhren (Leybold-Heraeus IM 30, IM 510) kontrolliert wurde, während der Streuexperimente bei $2 \cdot 10^{-10}$ hPa halten.

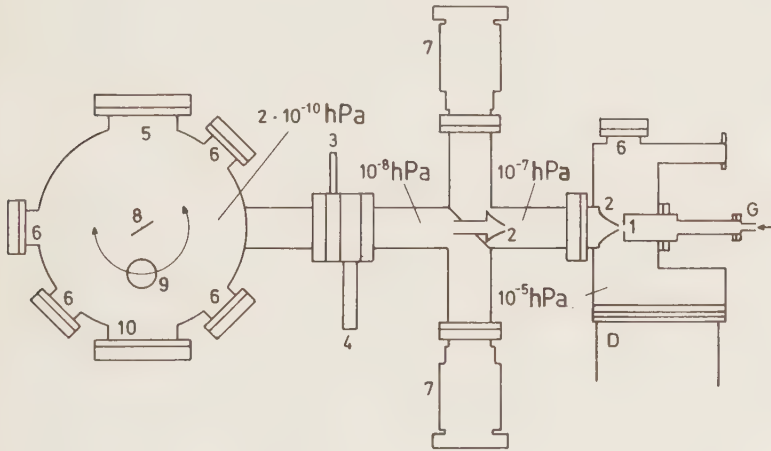


Abb. 2.5: Schematische Aufsicht auf die differentiell gepumpte Molekularstrahlapparatur mit Ultrahochvakuumkammer.

G = Gaseinlaß; D = Diffusionspumpstufe (Saugvermögen 345 l/s).

- 1: Düse (Durchmesser 200 μ m)
- 2: Skimmer (Öffnung 0.6 mm)
- 3: Verstellbare Blende (Öffnung 1 mm)
- 4: Schiebeventil
- 5: Flansch zur Aufnahme der Laserdiagnostikvorrichtung
- 6: Sichtfenster
- 7: Turbomolekularpumpe
- 8: Probe
- 9: Quadrupolmassenspektrometer
- 10: Anschlußflansch für Augerspektrometer

Für das Experiment wurde ein intensiver Strahl von Stickstoffmonoxid-Molekülen benötigt. Dies läßt sich erreichen durch adiabatische Expansion durch eine schmale Düse, bei der sich ein Teil der zufälligen thermischen Translationsbewegung und interne Energie des Ofengases in gerichtete Schwerpunktsbewegung umwandelt /2.7, 2.8/.

Kantrowitz und Grey /2.9/ konnten 1951 erstmals zeigen, daß die beschleunigte Schwerpunktsbewegung eine Kollimation des Teilchenstrahls zwischen erster und zweiter Blende bewirkt. Dies führt gegenüber effusiven Quellen zu einer Intensitätszunahme $I_{\text{Düse}}/I_{\text{effusiv}} = \gamma/2 M^2$ (γ : Adiabatenexponent; M: Machsche Zahl). Ein zweiter Gewinn ergibt sich wegen der gerichteten Expansion durch die Düse für den Fluß durch den ersten Skimmer um einen Faktor $4M/(2\sqrt{2} \sqrt{\pi\gamma} \sqrt{1+(RM^2)/(2C_v)})$. Beobachtet wurde diese Intensitätsverstärkung kurz danach von Kistiakowsky und Slichter /2.10/.

Bei Verwendung einer Expansionsdüse mit einem Durchmesser von 200 μm und unter Einhaltung eines typischen Vordruckes von 2000 hPa erzielte man einen Strahläquivalentdruck von 10^{-7} hPa. Dies entsprach einer Strahldichte von rund $3 \cdot 10^9$ Teilchen/ cm^3 und einer Intensität von etwa $2 \cdot 10^{14}$ Teilchen $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Bei weniger als einem Prozent der Strahlmoleküle handelte es sich um Verunreinigungen; hauptsächlich traten N_2 , N_2O und NO_2 auf. Der Anteil von $(\text{NO})_x$ -Kondensationsprodukten am Teilchengesamtfluß ließ sich für die gewählten Expansionsbedingungen - das Produkt aus Vordruck und Düsendurchmesser betrug 0.4 hPa m - mit Hilfe von Erfahrungswerten /2.11/ auf kleiner als 0.5 % abschätzen. Mischte man das NO-Gas im Reservoir im Verhältnis 1 zu 5 mit Helium, so erhielt man unter denselben Expansionsbedingungen in etwa die gleiche NO-Intensität im Molekularstrahl wie bei der Expansion des reinen NO-Gases.

Der Durchmesser des Molekularstrahls wurde durch die Kollimatorblende in der letzten differentiellen Pumpstufe auf etwa 2 mm festgelegt. Die Divergenz des Strahls betrug dann ungefähr 1 mrad. Der Teilchenstrahl trat horizontal in die zylindrische Streukammer ein und traf im Abstand von etwa 56 cm von der Düse ungefähr in der Mitte der Streukammer (Abb. 2.5) auf die Probenoberfläche.

Für die Untersuchung des Einflusses der kinetischen Energie auf den Wechselwirkungsprozeß wurde die Teilchenenergie des Molekularstrahls durch Beimischen von He-Trärgas erhöht (Seeden). Dies führt zu einer Abkühlung der Rotationstemperatur der NO-Strahlmoleküle. Für den ungeseedeten Strahl ließ sich diese mit der laserinduzierten Fluoreszenz zu 39 K bestimmen

/2.12/. Das heißt, es sind überwiegend nur noch die niedrigen Rotationszustände um $J'' = 7/2$ besetzt. Moleküle im $\Pi_{3/2}$ -Feinstrukturniveau konnten nicht nachgewiesen werden. Sie relaxieren bei der Düsenexpansion in den $\Pi_{1/2}$ Feinstrukturzustand. Bei einem Mischungsverhältnis NO:He 1:5 nimmt die Rotationstemperatur auf 20 K ab /2.12/. Extrapolation auf das Mischungsverhältnis 1:10 ergibt einen Wert von 13 K. Damit nimmt die mittlere Rotationsenergie der Moleküle im geseedeten Strahl (1:10) etwa um einen Faktor 3 gegenüber dem ungeseedeten Strahl ab. Dies legt den Schluß nahe, daß bei der adiabatischen Düsenexpansion die molekularen Freiheitsgrade des Reservoirgases zugunsten einer gerichteten Bewegung der Strahlmoleküle weitgehend ausfrieren. Dies führt zu einer relativ hohen mittleren Geschwindigkeit bei einer - im Vergleich zur thermischen Maxwell-Boltzmann-Verteilung - um ein vielfaches geringeren Streuung um den Geschwindigkeitsmittelwert. Man bezeichnet daher Expansionsstrahlen häufig als monoenergetisch. Beim Expansionsvorgang übertragen die He-Atome durch Stöße in der Expansionsdüse den langsameren Molekülen einen Teil ihrer gerichteten kinetischen Energie. Je nach Mischungsverhältnis können die NO-Moleküle dabei bis annähernd an die Geschwindigkeit der He-Atome beschleunigt werden (1750 m/s).

Die Geschwindigkeit der NO-Moleküle im gewählten NO/He-Mischungsverhältnis läßt sich näherungsweise mit Hilfe der folgenden Beziehung berechnen /2.13/:

$$(2.1) \langle v \rangle = \sqrt{2 \langle C_p \rangle T_0 / \langle m \rangle} \sqrt{1 - T/T_0}.$$

$\langle m \rangle$ und $\langle C_p \rangle$ sind das mittlere Molekulargewicht und die mittlere Wärmekapazität des expandierten Gasgemisches, T_0 die Reservoirtemperatur und T die Translationstemperatur der Moleküle. Für einige verschiedene Mischungsverhältnisse sind die nach obiger Beziehung berechneten mittleren Geschwindigkeiten der Stickstoffmonoxidteilchen in der Tabelle von Anhang III angegeben.

Die stärkere Kühlung der inneren Freiheitsgrade der NO-Moleküle bei der Expansion im Helium Trärgas läßt sich auf R-T-Prozesse, bei denen innere Energie des Moleküls in Translationsenergie des atomaren Stoßpartners

überführt wird, zurückführen. Ganz im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Expansion im reinen NO-Gas. Hier kann es durch den R-R-Prozeß zum bloßen Übertrag von innerer Energie kommen.

Für Moleküle, die im Trägergas expandieren, ist die Wahrscheinlichkeit der Kondensation bedeutend geringer als bei reinem NO. Bei der Expansion von reinem NO gebildete Dimere können ihre Formationsenergie freisetzen und dadurch die inneren Freiheitsgrade wieder aufheizen /2.14/, was einer effizienten Kühlung entgegenwirkt.

Molekular- und Laserstrahl werden vom gleichen Trigger angesteuert. Durch einen Verzögerungsgenerator (BNC, Modell CT-2) läßt sich der Laserpuls auf die Mitte des Molekularstrahls justieren. Unabhängig vom Mischungsverhältnis NO:He, d.h. bei einer Variation der Eingangsgeschwindigkeit des Molekularstrahls um etwa einen Faktor zwei, wird diese Position beibehalten.

Die Probe konnte an ihrer Halterung über einen externen Manipulator (Huntington Mechanical Laboratories Inc., PM-600-XYZ RC) in allen drei Raumachsen verschoben und um die horizontale Achse gekippt werden. Durch Drehung der Probe um die senkrechte Achse ließ sich der Einfallswinkel der Teilchen zur Probennormalen verändern.

Der Teilchennachweis geschah mit Hilfe eines Quadrupolmassenspektrometers (Balzers QMA 311). Das Stabsystem des Analysators (Balzers QMA 140) war senkrecht angeordnet und konnte um die Probe geschwenkt werden, wobei die Ionenquelle in der Streuebene einen Kreis mit einem Radius von 5 cm um die Kammermitte beschrieb. Dies erlaubte die Winkelverteilung der Teilchen zu bestimmen, die an der Probe gestreut wurden, natürlich auch das Dichteprofil des Teilchenstrahls.

2.7 Die Laserdiagnostikvorrichtung in der Streukammer

Die Laserdiagnostik der Moleküle in der Streukammer erforderte eine Vorrichtung einerseits für die Ein- und Auskopplung des Laserlichts und andererseits für die Sammlung und den Nachweis der erzeugten Ionen senkrecht zur Laseranregung. Die Vorrichtung sollte außerdem eine getrennte

Analyse der Teilchen vor und nach dem Streuvorgang ermöglichen. Aufgrund der technischen Beschränkung durch die Geometrie der vorgegebenen Streukammer war dazu eine Konstruktion nötig, die als Einschubteil auf einen verfügbaren Flansch in der Streuebene sowie senkrecht zur Molekularstrahlachse angesetzt werden konnte. Die Anforderungen ließen sich, wie Abb. 2.6 schematisch zeigt, mit folgendem Konstruktionsprinzip verwirklichen:

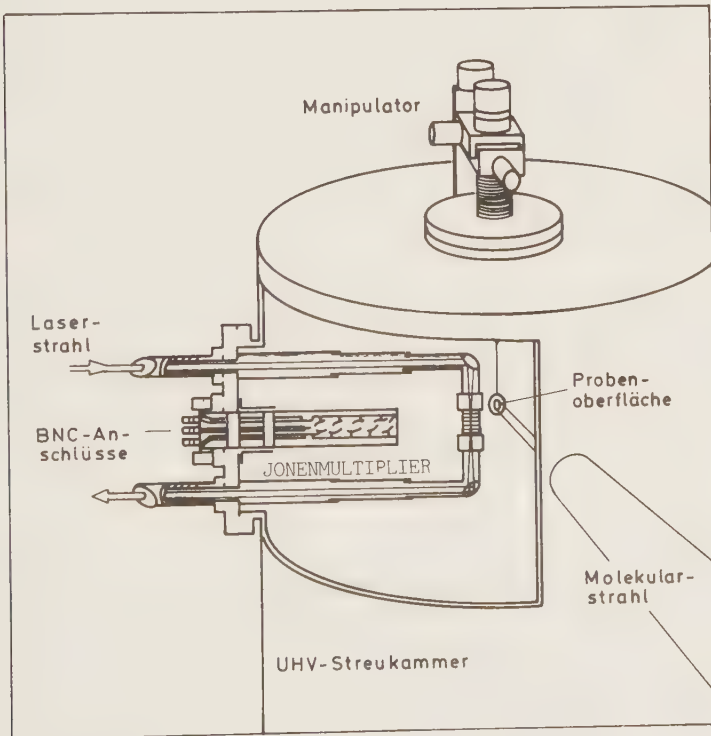


Abb. 2.6: Einschubflansch in UHV-Kammer.

Das Laserlicht wurde über Brewsterfenster in die Apparatur eingekoppelt. Mit Hilfe von zwei verschiebbaren Umlenkspiegeln ließ es sich entweder durch die ankommenden Teilchen des Eingangsstrahls oder durch die an der Probenoberfläche gestreuten Teilchen lenken. Mit einer Linse (Brennweite 70 cm) wurde der Laserstrahl zwischen den beiden Umlenkspiegeln fokussiert, um die erforderliche Intensität für den Ionisationsprozeß zu erreichen. Der Fokusbereich war für die Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilungen durch ein Metallnetz vom Durchmesser 1.7 cm von den elektrischen Einflüssen der Umgebung, insbesondere dem elektrischen Feld des Photomultipliers geschützt. Die Moleküle ändern beim Ionisationsprozeß ihre Flugrichtung und Geschwindigkeit nicht. Die Ionen fliegen feldfrei durch den Käfig und werden dann vom Feld des Photomultipliers abgesaugt. Um eine homogene Feldverteilung am Käfig zu erreichen, wurden seitlich Flügel angebracht. Käfig und Umlenkspiegel sind an einem Präzisionsverschiebetisch befestigt, der die spielfreie und reproduzierbare Verschiebung der gesamten Einheit um etwa 7 cm gestattet. Für integrale, nicht zeitaufgelöste Messungen wurde die Strahldurchführung ohne Netz betrieben.

Der Photomultiplier ist fest in einer Röhre montiert, kann aber den experimentellen Anforderungen gemäß noch etwa 5 cm vor- oder zurückgezogen werden. Die Elektroden des Multipliers sind durch Kupferstäbe mit einer Ultrahochvakuumdurchführung verbunden, die das Anlegen der Hochspannungsvorsorgung und das Detektieren des Ionensignals gestatten.

2.8 Referenzzelle

Als Meßreferenz diente eine Gaszelle aus schwarz vernickeltem Edelstahl mit zwei gasdicht angepreßten Brewsterfenstern. Die Zelle wurde mit 10^{-3} hPa NO und einer Puffergasatmosphäre von 1 hPa Xe gefüllt. Das Fluoreszenzlicht der vom Laser angeregten Moleküle wurde durch ein Suprasilfenster senkrecht zur Anregung mit Hilfe eines Seitenfenster-Photovervielfachers mit Bialkali-Kathode (RCA 4837) nachgewiesen, der durch ein Interferenzfilter vor sichtbarem Licht geschützt war.

2.9 Nachweissystem

Die Verarbeitung der gepulsten integralen Ionensignale aus der Streukammer und der Fluoreszenzsignale aus der Referenzzelle geschah mittels Boxcarintegration (PAR Averager 162) mit je einem Einschub (PAR Gated Integrator Model 164). Die Geräte wurden über eine schnelle Photodiode (Centronix BPX 65) von den Lichtimpulsen des Farbstofflasers angetriggert und öffneten nach einer einstellbaren Verzögerungszeit im jeweiligen Kanal ein Zeitfenster vorwählbarer Breite. Innerhalb des Zeitfensters wurde die anliegende Signalspannung aufintegriert und über mehrere Pulse nacheinander gemittelt. Davor wurden die Signalpulse der beiden Photovervielfacher (Anstiegszeit etwa 10 ns) aus Streukammer und Referenzzelle vorverstärkt (Telemeter TVV 664, Tektronix AM 502). Simultan wurde die aus der Diagnostikvorrichtung austretende Laserstrahlung mit einem pyroelektrischen Detektor (Molelectron J3-05) registriert. Dazu wurde der Boxcarintegrator, der das Fluoreszenzlicht aus der Referenzzelle mittelte, mit einem zweiten Einschub (ebenfalls PAR Gated Integrator Model 164) versehen. Der Averager steuerte beide Integratoren mit demselben Parametersatz. Die gemittelte Laserintensität wurde mit einem Plotter (HP) ausgegeben. Die Signale aus Streukammer und Referenzzelle ließen sich mit Hilfe eines zweikanaligen x-t-Schreibers (Yokogawa Technicorder Type 3078) synchron übereinander auftragen und direkt miteinander vergleichen.

2.10 Prinzip der zustandsselektiven Geschwindigkeitsmessungen

Für die Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilungen war eine Modifikation des Nachweissystems erforderlich. Die Geschwindigkeitsmessung der gestreuten Teilchen erfolgte mit eingebautem Metallnetz. Der Gesamtaufbau für die Experimente zur Geschwindigkeitsbestimmung ist in Abb. 2.7 dargestellt. Nach der zustandsselektiven Ionisation in der Käfigmitte fliegt das Ion mit der Geschwindigkeit des Moleküls in derselben Richtung weiter durch den näherungsweise feldfreien Raum bis zum geerdeten Netz. Dort wird es vom Hochspannungspotential (3 kV) des Sekundärelektronenvervielfachers erfaßt und abgesaugt. Die Absaugzeit zwischen Verlassen des Käfigs und Erreichen des SEV war für alle ionisierten Teilchen, wegen der Größe des angelegten elektrischen Feldes, gleich, jedoch unterscheiden sich die Moleküle

verschiedener Geschwindigkeit deutlich in der Zeit, die sie brauchen, um den Käfig zu durchfliegen. Das Signal vom Ionenvervielfacher wird anschließend durch einen breitbandigen (100 Hz - 400 MHz) Avantecverstärker

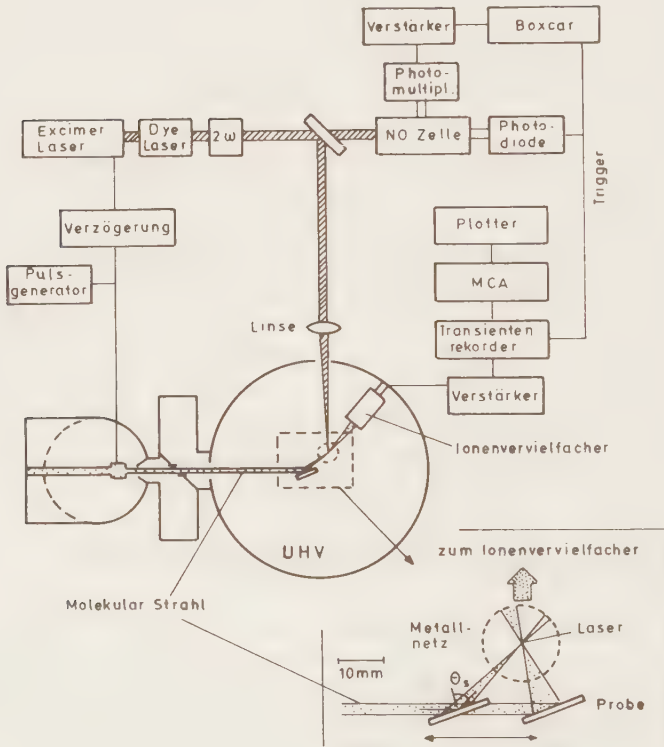


Abb. 2.7: Gesamtaufbau zur Ermittlung der zustandsspezifischen Geschwindigkeitsverteilungen. Das Metallnetz ist senkrecht zur Molekularstrahlachse orientiert. Der Laserstrahl wird coaxial durch das zylindrische Netz geführt.

(TVV-664) und einen Differenzverstärker (Tektronix AM 502) nachverstärkt und auf einem vom Farbstofflaser getriggerten Transientenrekorder (Biomation Model 6500 Waveform-Recorder) zwischengespeichert. Dies ist nötig, weil der Vielkanalanalysator (MCA 8100, Canberra) das Signal nicht schnell genug einlesen kann. Die Zeitauflösung des Multichannelanalysers betrug je nach den experimentellen Erfordernissen 20 ns - 50 ns. Die graphische Darstellung der so gewonnenen Geschwindigkeitsverteilungen war mit einem x-y-Schreiber (Yokogawa 3078) möglich. Die Flugzeitverteilungen gestatteten schließlich die Bestimmung der winkelaufgelösten Geschwindigkeiten der einzelnen Rotationszustände durch simultane Beobachtung des Fluoreszenzspektrums der Referenzzelle (mit der oben beschriebenen Methode) und Durchstimmen des Farbstofflasers. Die Winkelauflösung konnte bei fixiertem Käfig durch Verschieben der Probe, wie in Abbildung 2.7 zu sehen, erreicht werden. Beim Graphit konnten mit dieser Konfiguration Winkelverteilungen für Einfallswinkel von 30° - 70° , beim Diamant wegen seiner kleineren Streufläche Winkel im Bereich von 30° - 60° analysiert werden.

Zur Untersuchung der Frage, ob Moleküle, die den Käfig an verschiedenen Stellen verlassen und deshalb einen etwas unterschiedlichen Weg bis zum fest installierten Sekundärelektronvervielfacher (SEV) zurücklegen, unterschiedliche Absaugzeiten, die vom jeweils gewählten Streuwinkel θ_s abhängt, haben, wurde ein zweiter identischer SEV so in die Apparatur eingebaut, so daß er auf einem Kreis im gleichen Abstand wie der fest installierte SEV um den Käfig geschwenkt werden konnte. Flugzeitspektren, die in dieser Anordnung für verschiedene Positionen des beweglichen SEV's auf einem Kreis um den Käfig aufgenommen wurden, zeigten, daß in dem für uns relevanten Winkelbereich die Absaugzeit als konstant betrachtet werden durfte. Da die Geschwindigkeit der so untersuchten Teilchen nach Gleichung (2.1) bekannt war, konnte auf diese Weise auch die Absaugzeit zwischen Verlassen des Käfigs und Erreichen des SEV's abgeschätzt werden.

Zur Abschätzung des Einflusses des Restfeldes im Käfig auf die Geschwindigkeitsverteilung wurde die Flugzeit zwischen Laserschuß und Ankunft auf dem Multiplier als Funktion des Abstandes zwischen der Hochspannungsplatte des SEV's und dem Zentrum des Käfigs bestimmt. Für sehr kleine Abstände zwischen Käfig und Multiplier stieg, bei konstanter

Hochspannung, die Flugzeit linear mit dem jeweils gewählten Abstand an. Wählte man andererseits die Entfernung zwischen Netz und SEV größer als ca. 40 mm, wurde die gemessene Flugzeit näherungsweise unabhängig vom Abstand. Das in das Käfiginnere durchgreifende elektrische Feld war in dieser Geometrie dann vernachlässigbar.

2.11 Andere Methoden der Geschwindigkeitsmessung

Erstmals wendeten King und Cavanagh /8.70/ eine zustandsselektive Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeit von NO-Molekülen, die von einer Ru(001)-Oberfläche desorbierten, an. Wegen der schmalen Laserlinienbreite konnte der Impuls der Teilchen aus dem molekularen Dopplerprofil für jeweils einen spezifischen rovibratorischen Zustand bestimmt werden. Allerdings sind zur Auswertung der Doppler-Profilbreiten Annahmen über die dreidimensionale Winkelverteilung der gestreuten Teilchen nötig, da die Größe des Dopplereffektes vom Winkel zwischen nachweisendem Laserstrahl und Teilchenflugrichtung abhängt. So wundert es wenig, daß die Autoren unter der Annahme einer isotropen Winkelverteilung für die gestreuten Moleküle eine Translationstemperatur erhalten, die nur halb so hoch wie die Oberflächen-temperatur ist, während man unter der realistischen Voraussetzung einer Knudsenverteilung mit den gleichen Daten für den einzigen untersuchten Rotationszustand eine Translationstemperatur erhält, die der Oberflächen-temperatur entspricht /8.1/.

Zacharias et al. entwickelten eine zustandsselektive Methode der Geschwindigkeitsmessung für vibrationsangeregte NO-Moleküle. Man verzögert den nachweisenden Laserpuls gegenüber dem zustandspräparierenden und erhält damit bei bekanntem Abstand der beiden Laserstrahlen die Flugzeit für eine fixierte Distanz. Da die Zustandspräparation vor der Oberfläche stattfand, müssen bestimmte Annahmen über die Aufenthaltsdauer auf dem Substrat gemacht werden. Das Verfahren wurde angewendet zur Bestimmung der Flugzeit vibrationsangeregter NO-Moleküle bei der Streuung an der LiF-Oberfläche /2.15/. Es konnte gezeigt werden, daß die Geschwindigkeit spekular gestreuter Teilchen kleiner war als die der einfallenden Moleküle /2.16/.

Burgess et al. /2.17/ dampften einen Teil der NO-Sättigungsbedeckung von einer kalten Platinoberfläche mit der laserinduzierten thermischen Desorption ab und maßen das Fluoreszenzsignal, das mit einem zweiten Laserpuls erzeugt wurde als Funktion der Verzögerungszeit. Daraus erhielten die Autoren zustandsaufgelöste Flugzeitspektren.

J. Kimman et al. /8.56/ verzögerten ihr Zwei-Photonen-Ionensignal gegenüber der Öffnungszeit eines vor der Oberfläche befindlichen Hochgeschwindigkeitschoppers. Dies erlaubt zustandsselektive Geschwindigkeitsmessungen. Die Methode ist allerdings nur anwendbar, falls die Aufenthaltsdauer auf der Streufläche wesentlich kleiner als die Flugzeit ist.

3. Oberflächen

3.1 Die Graphitoberfläche

Die Streuexperimente wurden an einer Probe aus pyrolytischem Graphit und an einem Diamant-Einkristall durchgeführt. Die Graphitprobe hatte die Dimensionen 12 mm x 12 mm x 1 mm; sie bestand aus Mikrokristalliten, deren c-Achsen auf ein halbes Grad genau senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet waren, deren a-Achsen aber statistisch orientiert waren. Vor dem Einbau wurden die obersten Atomlagen der Probe mit Klebeband entfernt, bis die Oberfläche optisch glatt erschien (siehe Abb. 3.1). Eine genauso präparier-

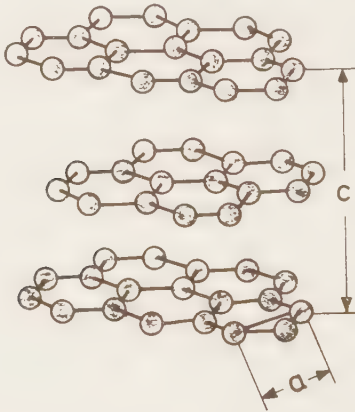


Abb. 3.1: Struktur der Graphitoberfläche

$$c = 0.67 \text{ nm}, \quad a = 0.25 \text{ nm}.$$

te Graphitoberfläche wurde auch von Binnig et al. /2.17/ mit Hilfe eines Raster-Tunnel-Mikroskopes untersucht. Er fand, daß die Graphitoberfläche über jeweils mehrere hundert nm untersuchter Länge in atomaren Dimensionen eben ist. Unabhängig davon wurde ein vergleichbares Ergebnis auch von Arnold et al. /2.18/ gefunden. Zur weiteren Charakterisierung wurde die verwendete Probe mittels eines Elektronenmikroskops untersucht. Flächen mit der Dimension 10 µm x 10 µm waren dabei in der Regel stufenfrei. Gelegentlich auftretende Stufen hatten eine Breite von weniger als 0.1 µm; d.h.:

Selbst im ungünstigsten Fall wechselwirken weniger als 1 % der auftretenden NO-Moleküle mit einer Stufe oder Unebenheit, während mehr als 99 % auf eine glatte Graphitfläche trafen. Die Probe wurde in gutem thermischen Kontakt mit einer Tantalfolie gehalten, deren Temperatur durch Widerstandsheizung zweier Tantaldrähte und durch Kontaktkühlung mit einem Flüssigstickstoffreservoir verändert werden konnte. Die Temperaturkontrolle erfolgte über ein Chromel/Alumel-Thermopaar, das an der Tantalfolie angepunktet war. Nach dem Einbau wurde die Probe im Ultrahochvakuum für mehrere Stunden auf 900 K geheizt; diese Prozedur wird empfohlen, um CN- und CO-Oberflächenkomplexe zu entfernen /2.19/. Vor jeder Messung genügt dann zur Reinigung der Oberfläche ein kurzer Heizvorgang. Die Graphitoberfläche wurde mit Hilfe von Heliumstreuung charakterisiert (zur Methode siehe /2.20, 2.21/). Bei den in spekularer Richtung gestreuten Teilchen war die Halbwertsbreite im Vergleich zu der des einlaufenden Heliumstrahls etwa verdoppelt.

Man muß daher annehmen, daß der verwendete Pyrographitkristall eine verhältnismäßig hohe Konzentration an Oberflächendefekten aufwies, was hauptsächlich auf die Korngrenzen zwischen den leicht fehlorientierten Mikrokristalliten zurückzuführen sein dürfte.

3.2 Die Diamantoberfläche

Die Streuexperimente an Diamant wurden an einer runden (111)-Fläche von etwa 6 mm Querschnitt durchgeführt. Er wurde auf einer Eisengußplatte mit Diamantstaub geschliffen und anschließend in Alkohol im Ultraschallbad gereinigt. Die Abweichungen der Schlifffläche von der (111)-Fläche betragen etwa 2°, wie sich mit Hilfe von Röntgenbeugungsaufnahmen feststellen ließ /2.22/. Der zweikarätige Einkristall, der zur Klasse der Typ Ia-Diamanten gehört, besitzt eine leicht hellgelbliche Färbung, die aber mit unbewaffnetem Auge nicht wahrnehmbar ist. Sie geht zurück auf Stickstoffverunreinigungen im Bereich von etwa 1000 - 2000 ppm /2.23/. Der Stickstoff sitzt zum Teil auf Kohlenstoffgitterplätzen, zum größten Teil aber in lamellenförmigen Ausscheidungen /2.24/. Als weitere Verunreinigung tritt Aluminium mit Anteilen bis zu 10 ppm auf. Diamant ist chemisch äußerst inert und kann nicht durch Säuren oder andere chemische Substanzen angegriffen werden,

außer durch solche, die bei hohen Temperaturen als Oxidationshilfen wirken. Beispielsweise reagiert er oberhalb von 900 K mit Sauerstoff oder löst sich in einigen Metallschmelzen. In einer inerten Atmosphäre graphitiert er bei etwa 1800 K. Mit einer Mohs-Härte von 10 ist Diamant das härteste existierende Material /2.25/. Seine thermische Leitfähigkeit liegt bei 293 K im Bereich von 600 - 1000 W/(m·K) und ist damit etwa 2-3 mal so groß wie die des Kupfers /2.27/.

Diamant kristallisiert in der fcc-Struktur. Die Basiszelle enthält Atome in den Positionen 0,0,0 und $1/4, 1/4, 1/4$ /2.26/. Wie in Abbildung 3.2 zu sehen, zeigt die (111)-Schlifffläche eine charakteristische Sesselform. Untersuchungen /2.28, 2.32/ an polierten und bei 1100 K getemperten Oberflächen ergeben, daß diese kaum Restunordnungen aufweisen. Die (1x1)-Leed-Aufnahmen sind scharf und sichtbar über einen weiten Elektronenenergiebereich selbst bei niedriger Totalintensität. Die Resultate waren reproduzierbar, auch wenn die Zeiten für die einzelnen Prozeßschritte variiert wurden. Die Protonenrückstreupekren in /2.28/ zeigen deutlich, daß die 0.1 ML Sauerstoffbedeckung, die vermutlich aus der Substitution von Wasserstoffatomen durch Hydroxylgruppen resultiert, und üblicherweise auf der thermisch unbehandelten Diamantoberfläche vorgefunden wird, beim Tempern bis 1100 K etwa um einen Faktor 5 abnimmt.

Mechanisch polierte (111)-Diamantoberflächen zeigen also, abgesehen von kleinen Relaxationen der äußersten atomaren Schicht in Richtung der Oberflächennormalen von ca. $0.05 \text{ \AA}$, die Volumenstruktur. Die freien Kohlenstoffbindungen werden durch Wasserstoffatome, die aus dem Polieröl stammen, abgesättigt. Die Oberfläche verliert dadurch nicht an Härte, ist doch die Bindungsenergie der C-H-Bindung höher als die der C-C-Bindung und der Abstand beim C-H kleiner als beim C-C. Heizt man über 1220 K aus, so rekonstruiert sich die Diamantoberfläche: Die LEED-Aufnahmen ändern sich von (1x1) nach hauptsächlich (2x1) und die Wasserstoffatome werden abgestoßen. Der Übergang läßt sich umkehren, indem man die Oberfläche einer atomaren Wasserstoffatmosphäre aussetzt.

In Abbildung 3.2 ist zu erkennen, daß die Diamantoberfläche im Gegensatz zur Graphitoberfläche keine Inversionssymmetrie besitzt. Die Diamantober-

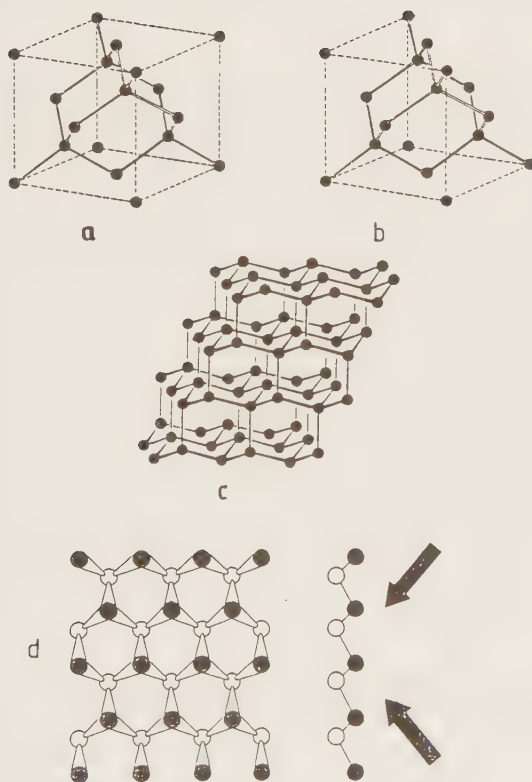


Abb. 3.2: Die Diamantstruktur

- a) fcc-Gitter
- b) (111)-Schnitt
- c) Schnittfläche
- d) Blick auf Oberfläche

fläche war relativ zum Molekularstrahl so orientiert, wie Abbildung 3.2 zeigt, d.h. durch Drehen der Oberfläche um 180 Grad, symbolisiert durch die beiden Pfeile, werden die Moleküle jeweils an einem etwas verschiedenen Oberflächenrelief gestreut.

Beide Proben wurden täglich vor jedem Meßzyklus für einen Zeitraum von etwa zwanzig Minuten bei einer Probertemperatur von etwa 900 K neu ausgeheizt. Die Temperatur der Proben ließ sich auf etwa ± 1 K im Bereich 300 K - 900 K und auf etwa ± 3 K im Intervall 200 K - 300 K stabilisieren. Wie bei Graphit wurden auch bei Diamant Temperaturen unter 300 K durch die Kälteleistung eines Flüssigstickstoffreservoirs erreicht.

4. Spektroskopie des NO-Moleküls

Im vorliegenden Experiment sollte die innere Energieverteilung eines zweiatomigen Moleküls vor und nach der Streuung an einer Festkörperoberfläche mit Hilfe der Zwei-Photonen-Ionisation untersucht werden.

Bei dieser Art der Laserdiagnostik wird die Wellenlänge einer Laserlichtquelle verändert. Kommt es zur Koinzidenz mit der Wellenlänge einer molekularen Absorptionslinie, dann wird bei einem Teil der vom Laserstrahl erfaßten Moleküle ein Übergang zu einem elektronisch angeregten Zustand induziert. Die darauffolgende Absorption eines zweiten Photons löst das angeregte Elektron vom Molekül. Das Ionensignal wird in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge registriert und man erhält ein Linienspektrum. Da nur die Moleküle im unteren Zustand des jeweils erlaubten Übergangs angeregt werden, ist die Laseranregung selektiv für diesen Quantenzustand. Jeder Ionenlinie läßt sich das Vibrations-Rotations-Niveau zuordnen, von dem aus die Anregung stattgefunden hat. Die Intensität des Ionensignals ist somit ein Maß für die relative Besetzungsdichte des vom Laser abgetasteten inneren Energieniveaus im elektronischen Grundzustand der Moleküle.

Als bestgeeignetes Molekül für die Untersuchungen kristallisierte sich Stickstoffmonoxid heraus. Da es im gasförmigen Aggregatzustand in stabiler Form vorliegt, läßt es sich ohne großen Aufwand in einer Molekularstrahlapparatur einsetzen.

Die Vibrations- und Rotationsstruktur von $X^2\Pi$ - und $A^2\Sigma$ -Zustand ist wohlbekannt /4.5/. Der Grundzustand ist aufgrund der Spin-Bahnkopplung des freien Valenzelektrons in zwei Feinstruktur-niveaus aufgespalten, im $A^2\Sigma$ -Zustand tritt eine Spin-Rotationsaufspaltung auf. Eine Laserdiagnostik des von der spektroskopischen Seite hochinteressanten NO-Moleküls erfolgte erstmals bei Bray et al. /4.6/ mit Hilfe der Zwei-Photonen-Methode; bei Zacharias et al. /4.7/ wurde die laserinduzierte Fluoreszenz angewendet.

Im Vergleich zu Molekülen ähnlicher Masse wie N_2 , CO oder O_2 , besitzt NO wegen seines freien Außenelektrons ein auf der Energieskala verhältnismäßig tief liegendes elektronisch angeregtes Niveau. Der $A^2\Sigma$ -Zustand ist die

unterste Stufe in der Rydbergleiter und etwa 5 eV vom $X^2\Pi$ -Grundzustand des Moleküls getrennt (siehe Abb. 5.1); eine Anregung mit kommerziell verfügbaren Lasersystemen schmalen Bandbreite ist daher möglich.

Die niedrigen Teilchendichten bei Oberflächenstreuexperimenten unter Ultrahochvakuumbedingungen erfordern Methoden mit einer hohen Nachweisempfindlichkeit. Derart sensitive Techniken für die Diagnostik innerer Energiezustände sind dank der raschen Weiterentwicklung frequenzveränderlicher Laser mittlerweile allgemein zugänglich geworden /4.8/. So haben die Methoden der laserinduzierten Fluoreszenz /4.9/ und der Zwei-Photonen-Ionisation /5.10, 5.11/ in einer ganzen Reihe von Anwendungen ihre Zuverlässigkeit in der Bestimmung von inneren Energieverteilungen bewiesen. Allgemein erweist sich jedoch das Verfahren der Zwei-Photonen-Ionisation als etwa um eine Größenordnung empfindlicher als die laserinduzierte Fluoreszenz. Daher wurde in dieser Arbeit die Ionisationsmethode zum Nachweis des intramolekularen Energiezustandes herangezogen.

Wie im vorherigen Kapitel bereits erwähnt, wurde bei der Laserdiagnostik der NO-Moleküle der Übergang $X^2\Pi (v'' = 0, J'') \rightarrow A^2\Sigma (v' = 0, J')$ angeregt und in einem zweiten Schritt ionisiert. Dabei kennzeichnen die Doppelstriche Zustände des unteren NO-Niveaus, während für Zustände des angeregten Niveaus Einzelstriche verwendet werden. Nachdem das Meßprinzip geschildert wurde, sei die Spektroskopie des genannten Übergangs erläutert. NO ist das einzige chemisch stabile zweiatomige Molekül mit einem ungepaarten Valenzelektron mit Bahndrehimpuls 1. Daraus resultiert ein komplexes spektroskopisches Verhalten; am einfachsten kann dies mit Hilfe der Kopplung der molekularen Drehimpulse diskutiert werden. Im Grundzustand von NO sind Bahndrehimpuls $\vec{L}$ und Spin $\vec{S}$ des freien Außenelektrons stark an die Molekülachse gekoppelt und vollführen um sie eine Präzessionsbewegung. Das bedeutet, daß die Projektionen von $\vec{L}$ und $\vec{S}$ auf die Kernverbindungsachse gute Quantenzahlen sind, nämlich $\Lambda = 1$ und $\Sigma = 1/2$. Λ und Σ bilden die Quantenzahl Ω ; je nach Parallelität oder Antiparallelität von $\vec{L}$ und $\vec{S}$ kann Ω die Werte $3/2$ oder $1/2$ annehmen. Entsprechend den beiden Einstellmöglichkeiten von $\vec{L}$ und $\vec{S}$ zueinander gibt es daher einen $\Pi_{1/2}$ -Zustand und einen etwa 123 cm^{-1} höherliegenden $\Pi_{3/2}$ -Zustand (siehe Abb. 4.1).

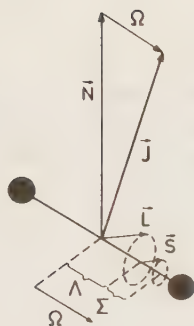
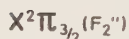


Abb. 4.1:

Vektordiagramm der Drehimpulskopplung im $\Pi_{3/2}$ -Grundzustand des NO-Moleküls.



Der Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ des Moleküls setzt sich aus der Projektion Ω der elektronischen Drehimpulse auf die Kernverbindungsachse und dem Rotationsvektor $\vec{N}$ zusammen. Die Charakterisierung der einzelnen Rotationsniveaus im NO-Grundzustandsdublett erfolgt durch die Quantenzahl $J'' = \Omega + N$ des Gesamtdrehimpulses. Beide Grundzustände von NO besitzen also ein getrenntes Schema von Rotationsniveaus, deren niedrigster Wert $J'' = 1/2$ für den $\Pi_{1/2}$ -Zustand ($\Omega = 1/2$ und $N = 0$) beziehungsweise $J'' = 3/2$ für den $\Pi_{3/2}$ -Zustand ($\Omega = 3/2$ und $N = 0$) ist. Im allgemeinen werden die Niveaus im $\Pi_{1/2}$ -Zustand als F_1' -System und entsprechend die Niveaus im $\Pi_{3/2}$ -Zustand als F_2' -System gekennzeichnet.

Die Projektion von Ω von $\vec{L}$ und $\vec{S}$ auf die Kernverbindungsachse hat zwei entgegengerichtete Einstellmöglichkeiten; dies führt zur sogenannten Λ -Verdopplung der Rotationsniveaus in zwei Zustände entgegengesetzter Parität, deren Energien nur in nullter Näherung gleich sind. Die schwache Wechselwirkung zwischen der Molekülrotation und der Bahnbewegung des Elektrons führt jedoch zu einer kleinen Aufspaltung in die sogenannten Λ -Dublett Komponenten, deren energetischer Abstand etwa um vier (für F_1'), beziehungsweise um fünf (für F_2') Größenordnungen kleiner ist als die Grundzustandsaufspaltung aus der Spin-Bahn-Kopplung. Bei der Laseranregung induziert man einen Übergang zum elektronisch angeregten $A^2\Sigma$ -Zustand. Hier ist die Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses auf die Molekülachse gleich Null; der Spin $\vec{S}$ koppelt daher direkt mit der Rotation $\vec{N}$ zum Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ (siehe Abb. 4.2).

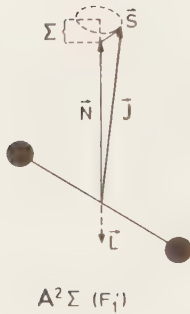


Abb. 4.2:

Vektordiagramm der Drehimpulskopplung für das F_1 -System im elektronisch angeregten $A^2\Sigma$ -Zustand des NO-Moleküls.

Die unterschiedlichen Einstellungsmöglichkeiten des Spins zum Rotationsvektor bewirken eine Aufspaltung des $A^2\Sigma$ -Zustandes in zwei Komponenten F_1' (mit $J' = N+1/2$) und F_2' (mit $J' = N-1/2$). Die Niveaus $F_1'(J')$ fallen energetisch mit den Niveaus $F_2'(J'+1)$ zusammen - bis auf die Spin-Rotations-Aufspaltung, deren Größe unter der der Λ -Aufspaltung liegt. Die möglichen Übergänge vom Grundzustandsdoublett $X^2\Pi$ aus zum $A^2\Sigma$ -Zustand sind in Abb. 4.3 dargestellt.

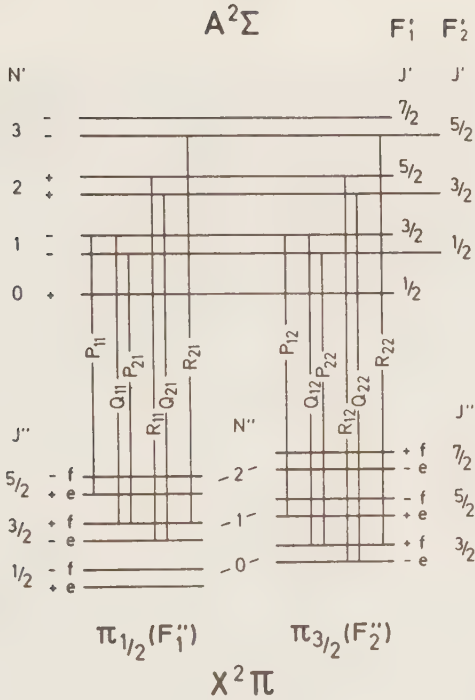


Abb. 4.3: Schema der Einphotonenübergänge im $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma$ -System von NO.

Die Nomenklatur P, Q und R kennzeichnet Übergänge mit $\Delta J = J' - J'' = -1, 0, +1$, wobei die erste Indexziffer das Feinstrukturniveau im $A^2\Sigma$ -Zustand, also F'_1 oder F'_2 , angibt, die zweite Indexziffer dagegen den Ausgangszustand, von dem aus die Anregung stattfindet. Unter Berücksichtigung des Paritätswechsels beim Einphotonenübergang lassen sich zwölf mögliche Rotationszweige zuordnen, von denen acht als Doppelzweige auftreten, da die Spin-Rotations-Aufspaltung im $A^2\Sigma$ -Zustand nicht aufgelöst wird. Bei der Analyse der laserinduzierten Fluoreszenzspektren von NO kann man die Linien der entsprechenden Zweige daher folgendermaßen zuordnen: Vom f-Niveau der Λ -Dublett Komponenten des $\Pi_{1/2}$ -Grundzustandes resultieren die Zweige $Q_{11} + P_{21}$ und R_{21} vom e-Niveau die Zweige P_{11} und $R_{11} + Q_{21}$. Beim $\Pi_{3/2}$ -Zustand gehören die Übergänge von f und e zu den Zweigen $Q_{12} + P_{22}$ und R_{22} , beziehungsweise zu P_{12} und $R_{12} + Q_{22}$. Die Zuordnung von e und f erfolgt nach Brown et al. /4.1/.

Bei der Anregung von NO muß man folgende mögliche Polarisierungseffekte beachten. Allgemein läßt sich bei zweiatomigen Molekülen in hohen Drehimpulszuständen die Absorption und Emission von Licht näherungsweise klassisch durch einen Dipoloszillator im Molekül beschreiben. Für den diskutierten Π - Σ -Übergang von NO liegt der Dipoloszillator in einer Ebene senkrecht zur Kernverbindungsachse. Es sind nun zwei Möglichkeiten zu unterscheiden: Bei Q-Übergängen ist der Dipoloszillator parallel zum Gesamtdrehimpulsvektor $\vec{J}$, klassisch also senkrecht zur Kernverbindungsachse und zur Rotationsebene angeordnet, für P- und R-Übergänge liegt er in der Rotationsebene des Moleküls /4.2/ (siehe Abbildung 4.4).

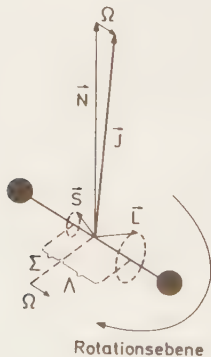


Abb. 4.4

Vektordiagramm für die Drehimpulskopplung am Beispiel des $\Pi_{1/2}$ -Grundzustandes:

Der Dipoloszillator für Q-Übergänge liegt längs $\vec{J}$ und (für $N \gg \Omega$) senkrecht zur Rotationsebene des Moleküls. Der Dipoloszillator für R- und P-Übergänge liegt senkrecht zu $\vec{J}$ und der Kernverbindungsachse und (für $N \gg \Omega$) in der Rotationsebene des Moleküls.

Existiert nun eine bevorzugte raumfeste Rotationsebene der NO-Moleküle, so sollte es bei entsprechender Einstrahlung von polarisiertem Licht möglich sein, sie durch Vergleich der Fluoreszenzlinienintensitäten der Q-Zweige mit denen der P- und R-Zweige nachzuweisen. Ist beispielsweise der Polarisationsvektor des Anregungslichts parallel zum Gesamtdrehimpulsvektor der in einer Ebene rotierenden Moleküle orientiert, so sollte bei der Induzierung von Q-Übergängen relativ höhere Ionenintensitäten zu erwarten sein als bei P- und R-Übergängen vom gleichen J'' aus.

Die Rotation von NO läßt sich in sehr guter Näherung durch das Modell des nichtstarrten Rotators beschreiben /4.3/. Jedem Rotationszustand J ist über die Beziehung $E_J = hc [B \cdot J(J+1) - DJ^2(J+1)^2]$ ein Energiewert zugeordnet. B ist die Rotationskonstante und indirekt proportional zum molekularen

Trägheitsmoment. Die Dehnungskonstante D regelt den Einfluß der Zentrifugalkraft auf das Trägheitsmoment des Moleküls. Im Grundzustand von NO existiert für jedes Feinstrukturturniveau ein eigener Satz von Konstanten; nach /4.4/ erhält man im Vibrationsgrundzustand $v'' = 0$ für F_1' die Werte $B''_{0,1} = 1.672 \text{ cm}^{-1}$ und $D''_{0,1} = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, und für F''_2 die Werte $B''_{0,2} = 1.720 \text{ cm}^{-1}$ und $D''_{0,1} = 9.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Die Spin-Bahn-Kopplungskonstante $A = 123,18 \text{ cm}^{-1}$ gibt die energetische Aufspaltung E_{LS} der beiden Feinstrukturturniveaus an. Die Konstanten für den $A^2\Sigma$ -Zustand sind nach /4.5/ für $v' = 0$: $B' = 1.986 \text{ cm}^{-1}$ und $D' = 4.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Wegen der Grundzustandsaufspaltung und der unterschiedlichen Rotationskonstanten von $X^2\Pi$ und $A^2\Sigma$ ergibt sich bei der laserinduzierten Fluoreszenz an NO ein komplexes strukturiertes Spektrum von einander überlappenden Rotationszweigen. Bei Laserwellenlängen von 226,87 nm und 226,25 nm treten die beiden Bandenköpfe auf, die man bei der Anregung von $\Pi_{3/2}$ beziehungsweise von $\Pi_{1/2}$ aus erhält. Mit dem vorhandenen Lasersystem konnte in den Fluoreszenzspektren eine Auflösung von etwa 0.15 cm^{-1} (4.5 GHz) erzielt werden. Dieser Wert lag über der Dopplerbreite der Absorptionslinien von NO-Molekülen bei Raumtemperatur (0.1 cm^{-1}) und wurde somit überwiegend durch die Linienbreite des ultravioletten Anregungslichts bestimmt. Mit Ausnahme weniger sich überlappenden Fluoreszenzlinien konnte das Rotationsspektrum im untersuchten Bereich zwischen 227 nm und 225,5 nm bis auf die Spin-Rotationsaufspaltung aufgelöst werden; dies ermöglichte eine eindeutige Zuordnung der erhaltenen Linien zu den einzelnen abgetasteten Rotationszuständen beider Feinstrukturturniveaus (siehe Abbildung 4.5). Während der Messungen wurde das Lasersystem mit einer Repetitionsrate von zehn Pulsen pro Sekunde betrieben. Die Schrittweite beim Durchstimmen der Wellenlänge war $1.1 \cdot 10^{-4} \text{ nm}$ (0.022 cm^{-1}); es wurde pro Wellenlängenintervall eine Verweilzeit von 2 s gewählt. Daraus errechnet sich eine mittlere Durchstimmgeschwindigkeit von $3.4 \cdot 10^{-4} \text{ nm/min}$ oder $0.66 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$.

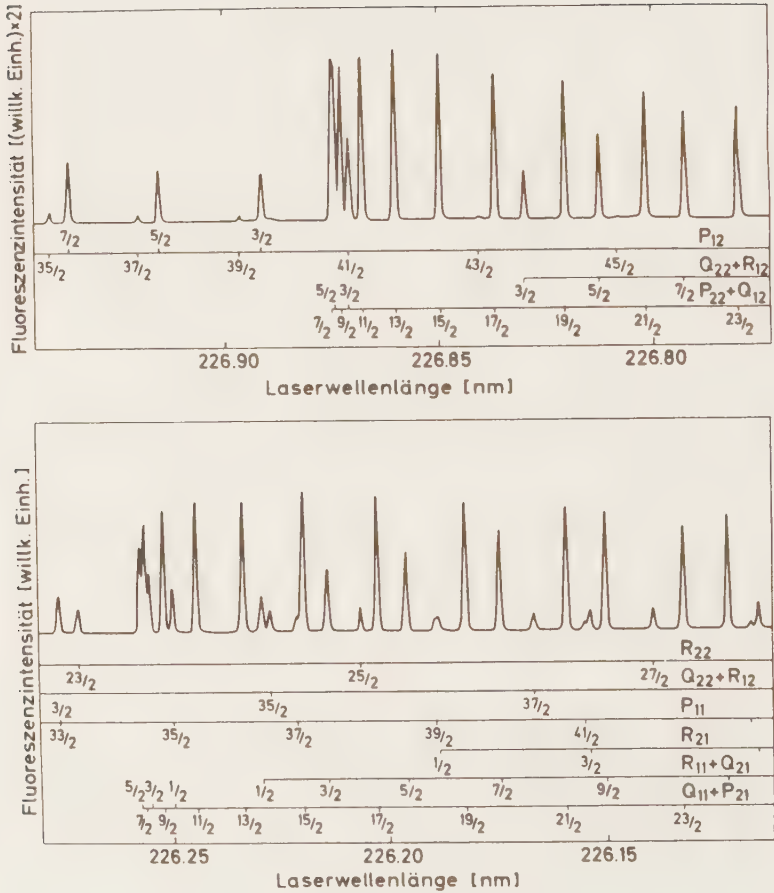


Abb. 4.5: Ausschnitte aus einem unter linearen Bedingungen erhaltenen laserinduzierten Fluoreszenzspektrum der Referenzzelle bei Raumtemperatur. Gezeigt sind die Bandenköpfe des $\Pi_{3/2}$ -Zustandes (oberes Bild) und des $\Pi_{1/2}$ -Zustandes (unteres Bild) von NO. Referenz /4.10/.

5. Die Zwei-Photonen-Ionisation

5.1 Prinzipielle Überlegungen

Die Besetzungsdichte der einzelnen Rotationsniveaus wurde durch die zustandsselektive schrittweise Photoionisation bestimmt. Der erste elektronische Anregungsschritt verläuft dabei wie bei der laserinduzierten Fluoreszenz. Die Ionisation erfolgt vom angeregten Niveau aus in das Kontinuum. Die Höhe des Ionensignals ist dann direkt proportional zur Zahl der in einem bestimmten Rotationsniveau vorhandenen Teilchen. Abbildung 5.1 aus Referenz /5.14/ gibt einen Überblick über die elektronischen Anregungszustände des NO-Moleküls. Die Methode der Resonanzionisation hat viele verschiedene Anwendungen gefunden, insbesondere auch beim Nachweis von einzelnen Atomen /5.1, 5.7, 5.8/. So lassen sich, abgesehen von den Aktiniden Th, Pa, Cf und den auf das Einsteinium folgenden Atomen, sowie den Edelgasen He, Ne, Ar und dem Halogen F, alle anderen chemischen Elemente durch resonante Multiphotonenionisation detektieren. Eine theoretische Beschreibung wurde von Letokhov et al. /5.2-5.5/ und Y.R. Shen /5.6/ gegeben. Aus den Ratengleichungen (5.1)-(5.3) mit den Anfangsbedingungen (5.4) kann die zeitliche Entwicklung unter der Annahme eines Rechteck-Laserimpulses berechnet werden:

$$(5.1) \quad \frac{dn_0}{dt} = -W_1(n_0 - n_1/g) + (1/\tau) n_1$$

$$(5.2) \quad \frac{dn_1}{dt} = W_1(n_0 - n_1/g) - W_2 n_1 - (1/\tau) n_1$$

$$(5.3) \quad \frac{dn_i}{dt} = W_2 n_1$$

$$(5.4) \quad n_0|_{t=0} = N_0; \quad n_1|_{t=0} = 0; \quad n_i|_{t=0} = 0.$$

Darin sind n_0 und n_1 die Population des Grund- bzw. ersten angeregten Zustands und n_i ist die Anzahl der Ionen. Drei verschiedene Prozesse bestimmen die Entwicklung des Ionensignals: Die Absorptionsrate bzw. stimulierte Emissionsrate W_1 aus dem Grund- bzw. Zwischenzustandsniveau, sowie die Relaxationszeit τ des ersten angeregten Zustands und die

Abbildung 5.1

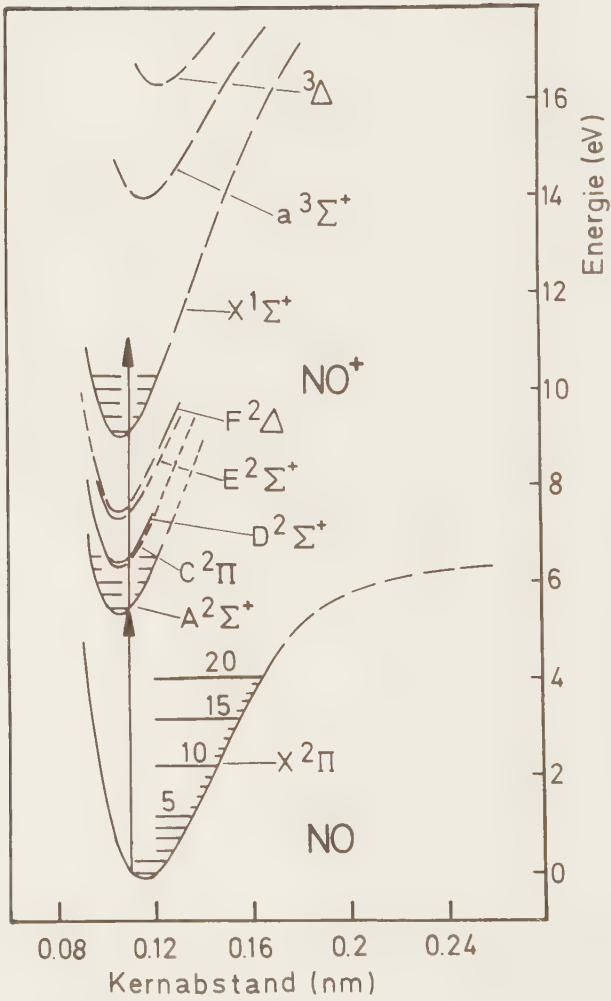
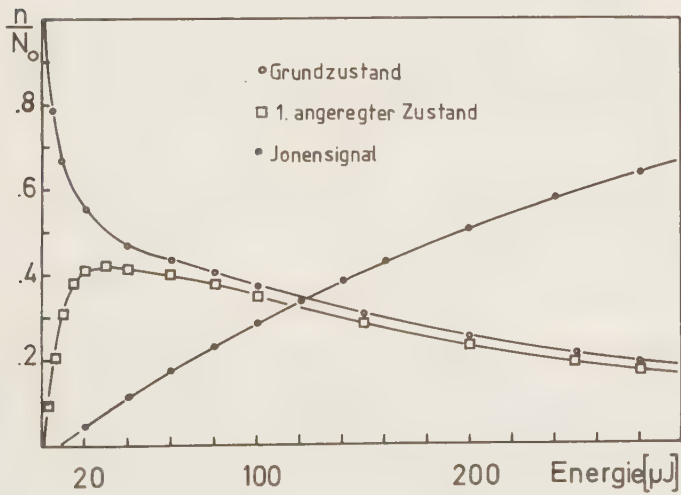
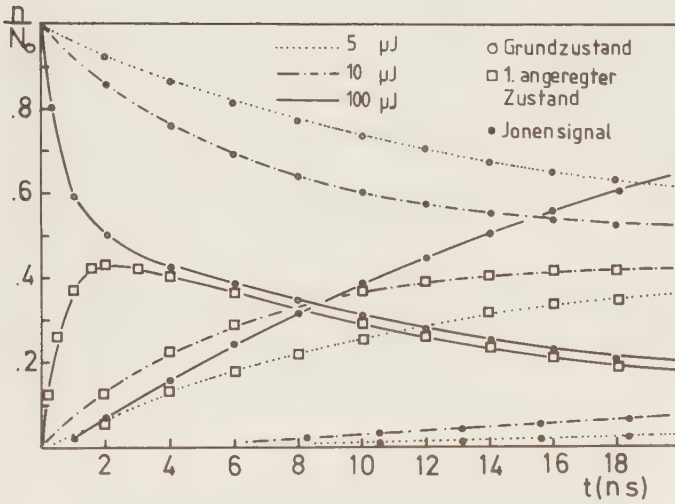


Abbildung 5.2



Ionisationsrate W_2 . Der Faktor g berücksichtigt die Entartung der Rotationsniveaus. Die analytische Lösung des Gleichungssystems ist in Anhang II zu finden. Abbildung 5.2 zeigt die zeitliche Entwicklung von Grund- und erstem angeregten Zustand sowie dem Ionensignal. Die Berechnung wurde durchgeführt für drei verschiedene Impulsintensitäten. Die Intensität bestimmte sich dabei aus der angegebenen Laserenergie für einen Impuls der Länge 7 ns und einem Fokusedurchmesser von 57 μm . Bei konstant gehaltener Intensität wurde dann die Impulslänge variiert. Dies ist für lange Zerfallzeiten τ äquivalent zu einer Energievariation, wie der untere Teil von Abbildung 5.2 zeigt. Die Wirkungsquerschnitte wurden Referenz /5.9/ entnommen. Für Energien oberhalb von 20 μJ ist der 1. angeregte Zustand gesättigt. Das zeigt sich experimentell deutlich in einer Leistungsverbreiterung der einzelnen Spektrallinien. Die Ionenintensität kann in vier verschiedenen Fällen durch einfache Approximationsformeln bestimmt werden.

$$1) \quad W_1 > W_2 \text{ bzw. } W_2 > W_1 \\ n_1/N_0(t) = 1/2 W_1 W_2 t^2, \quad t: \text{ Laserpulslänge}$$

$$2) \quad W_2 \gg W_1 \\ n_1/N_0 = W_1 t$$

$$3) \quad W_1 \gg W_2 \\ n_1/N_0(t) = 1/2 W_2 t$$

$$4) \quad \text{Bei sehr hohen Intensitäten} \\ n_1/N_0(t) = 1.$$

Die Experimente ergeben, daß Relation 3) angewendet werden darf, falls die Intensitätsvariationen kleiner als 30 % sind. Dies wurde durch Vergleiche mit Spektren mit Gesamtintensitätsschwankungen unter 10 % ermittelt. Der lineare Zusammenhang in Beziehung 3.) bleibt auch im Fall $W_2 \geq W_1$ bestehen. Im Einzelfall ist allerdings durch Kalibrieren zu überprüfen, ob die lineare Relation durch einen konstanten Term zu ergänzen ist. Dies ist unter den hier gegebenen Verhältnissen nicht nötig. Insbesondere kann daher

gefolgert werden, daß die Ionenrate näherungsweise unabhängig vom Wirkungsquerschnitt des ersten Anregungsschrittes ist. Eng beieinanderliegende Linien in Bandenköpfen wurden zur Auswertung nicht herangezogen. Jacobs et al. /5.10-5.11/ beobachteten hier Fälle von Autoionisation. Dieselben Autoren untersuchten auch das Energiespektrum der Photoelektronen. Elektronen in Energiezuständen, die mit vibrationsangeregten NO-Molekülen korrespondieren, konnten - obwohl energetisch Schwingungszustände bis zum siebten Vibrationsniveau erreichbar sind - nicht nachgewiesen werden.

5.2 Temperaturbestimmung und Kalibrierung der Methode

Ziel der Experimente war es, die relative Besetzung einzelner Rotationszustände von NO-Molekülen vor und nach der Oberflächenstreuung aus den entsprechenden Ionenspektren zu ermitteln. Nach dem vorangehenden Abschnitt ist die Ionenintensität direkt proportional der Besetzungsdichte eines Rotationsniveaus. Nimmt man an, daß die Molekülzustände durch eine Boltzmann-Verteilung der Form

$$N_{J''} \propto (2J''+1) \exp(-(E_{J''} + E_{LS})/k_B T)$$

beschrieben werden können, so muß die logarithmische Auftragung von $N_{J''}/(2J''+1)$ über der inneren Energie ($E_{J''}+E_{LS}$) eine Gerade ergeben:

$$\ln \left[\frac{N_{J'', v''=0}}{2J''+1} \right] = \ln \left[-\frac{S}{I} \cdot \frac{1}{2J''+1} \right] = -\frac{1}{k_B T_{\text{rot}}} \cdot E_{\text{int}} + \text{Const.}$$

Hierbei bedeuten:

$N_{J'', v''}$ die Besetzung des zu untersuchenden Rotationszustandes J'' im Vibrationszustand v'' ;

S das Ionensignal;

I die UV-Laserintensität, wie sie von dem hinter dem Austrittsbrewsterfenster der UHV-Kammer montierten Detektor aufgezeichnet wird;

T_{rot} die Rotationstemperatur des untersuchten Ensembles;

E_{int} die innere Energie des Rotationszustandes und

k_B die Boltzmann-Konstante.

Die Geradenanpassung erfolgte mittels linearer Regression; aus der Steigung der Regressionsgeraden ließ sich über $T = -(k_{Bm})^{-1}$ der Verteilung der inneren Energiezustände eine Temperatur zuordnen. Im linearen Bereich der Ionenkennlinie zu arbeiten, bietet zwei Vorteile: Erstens ist die lineare Korrektur des Signals mit der Laserintensität einfach durchzuführen und zweitens vermeidet man die Verschiebung des Signalmittelwertes durch den Gleichrichtereffekt im nichtlinearen Teil der Ionenintensitätskurve. Dieses Phänomen kann sich wesentlich deutlicher bemerkbar machen, als in der Zeichnung zu sehen.

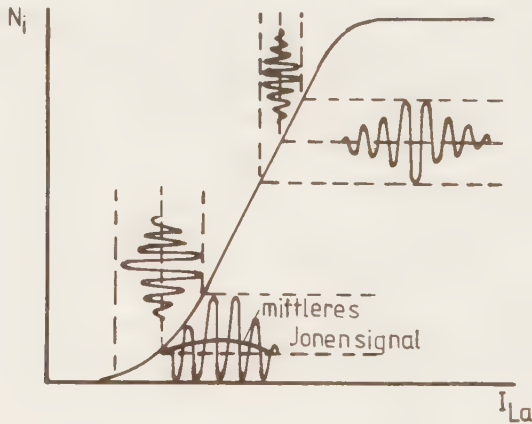


Abb. 5.3: Ionensignal als Funktion der Laserenergie. Zu sehen ist der Einfluß der Kennlinie im linearen und quadratischen Bereich auf ein fluktuierendes Eingangssignal.

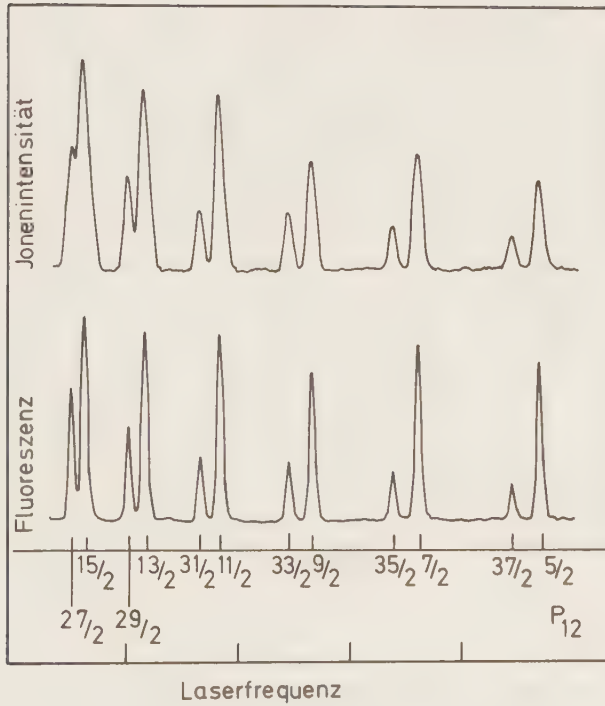


Abb. 5.4: Simultan aufgezeichnetes Zwei-Photonen-Ionisationsspektrum und laserinduzierte Fluoreszenz. Die Linienbreite der Linien des Ionenspektrums geht auf Sättigungseffekte im ersten Anregungsschritt zurück.

den $P_{2,2}+Q_{1,2}$ -Rotationszweig aufgenommen. In Abbildung 5.6 ist das Resultat der Kalibrierung zu sehen. Beide Rotationszweige ergeben dieselbe Temperatur für das Kammergas. Die Besetzungsdichte im $P_{1,2}$ -Zweig erscheint gegenüber den beiden anderen Zweigen abgesenkt. Dies läßt sich auf Aligment-Effekte zurückführen /5.10-5.13/. Aligment wird durch die Polarisierung des Laserlichts verursacht. Sie führt dazu, daß die einzelnen magnetischen Unterzustände eines Rotationsniveaus verschieden stark gepumpt werden. Beim Ionisationsprozeß findet dann das Laserfeld je nach Orientierung des Übergangsmatrixelementes unterschiedlich ausgerichtete Molekülorientierungen vor. Dies führt für die einzelnen Rotationszweige zu verschieden hohen Absolutintensitäten. Die Kalibrierung wurde bei Zimmertemperatur durchgeführt. Insbesondere bestätigen diese Messungen die im vorherigen Abschnitt gemachten Voraussetzungen.

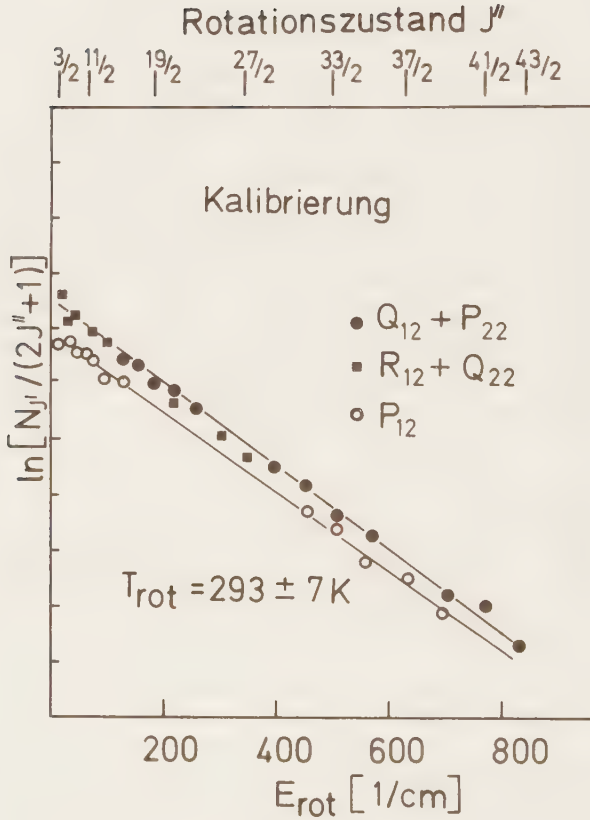


Abb. 5.6: Eichmessung der Besetzungsdichteverteilung für die Rotationszustände im $\Pi_{3/2}$ -Grundniveau von thermalisierten NO-Molekülen in der Streukammer (NO-Partialdruck $6 \cdot 10^{-9}$ hPa). Die durchgezogene Linie entspricht einer an die Meßprobe angepaßten Boltzmann-Verteilung. Die unterschiedlichen Symbole kennzeichnen die Besetzungsdichteinformation aus der Auswertung von Linien der unterschiedlichen Rotationszweige.

6. Messungen an Graphit

6.1 Winkelverteilungen

Die absolute Winkelkalibrierung erfolgte über He-Keulen. Sie zeigen innerhalb der Meßgenauigkeit von zwei Grad, wie Abbildung 6.1.1 zeigt, für drei verschiedene Bedingungen in die spekulare Richtung. In den Graphiken 6.1.2 und 6.1.4 sind für verschiedene Eingangsenergien Streuverteilungen bei zwei Einfallswinkeln zu sehen. Die unter einem Einfallswinkel von 30 Grad gemessenen Winkelverteilungen drehen, wie alle anderen Verteilungen auch, mit steigender Temperatur in Richtung der Oberflächennormalen. Auch bei tiefen Temperaturen beobachtet man in 6.1.2 und 6.1.4 keinen diffusen Anteil. Dies hat mehrere Gründe: Zunächst ist die kinetische Energie in Normalenrichtung bei einem Einfallswinkel von 30 Grad höher als bei flachem Auftreffwinkel und außerdem wird ein Teil einfach durch die spekulare Streuverteilung

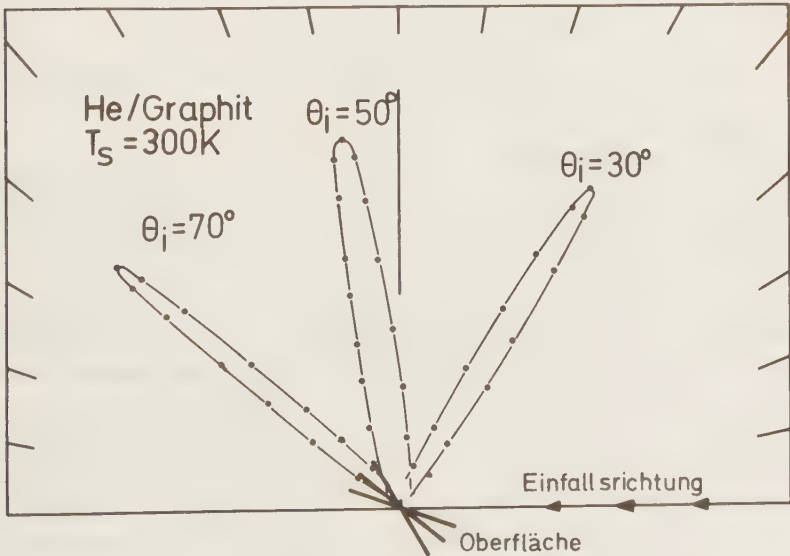


Abbildung 6.1.1

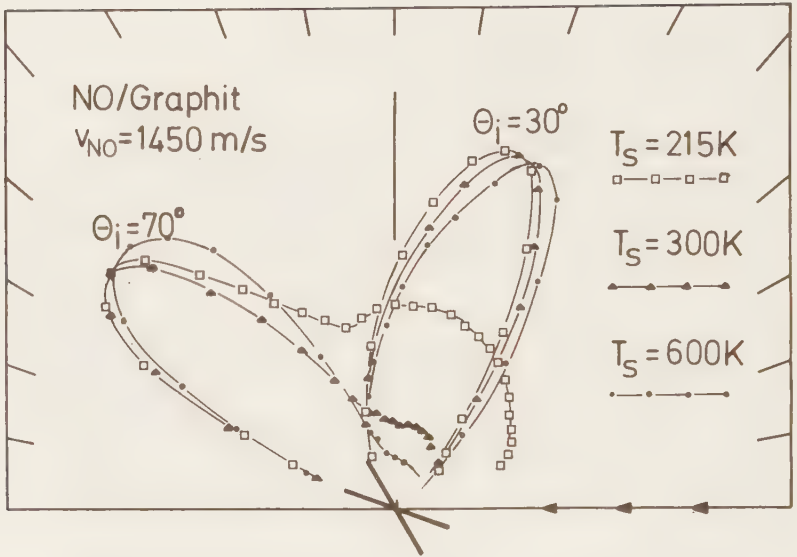


Abbildung 6.1.2

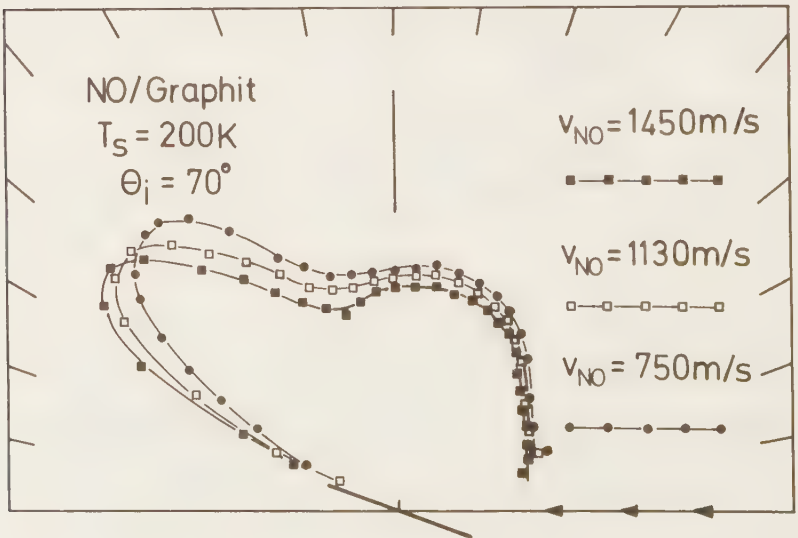


Abbildung 6.1.3

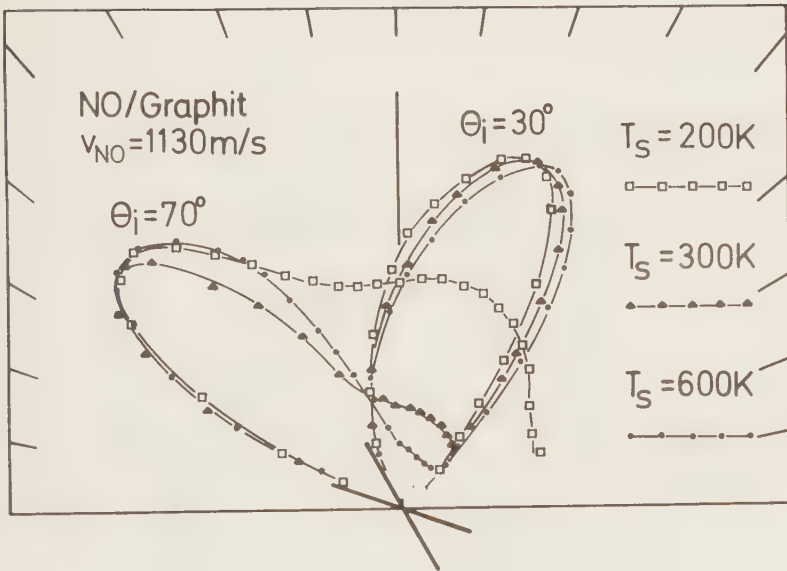


Abbildung 6.1.4

verdeckt. Wegen der starken Ankopplung der 30 Grad Winkelverteilungen an das Festkörperphononenbad verbreitern diese sich kaum mit steigender Oberflächentemperatur. Die Halbwertsbreite der Winkelverteilungen nimmt zunächst mit steigendem Einfallswinkel (bis etwa 50 Grad) zu, um dann bei den flacheren Winkeln wieder abzunehmen. Dieser Trend wurde auch von Asada bei der Streuung von verschiedenen Atomen und Molekülen an Silberfilmen gefunden und klassisch mechanisch interpretiert. Bei den flachen Einfallswinkeln und tiefen Oberflächentemperaturen wird ein stark ausgeprägter diffuser Anteil beobachtet. Wegen der niedrigen Auftreffenergie in Normalenrichtung kann ein großer Teil der Moleküle dem Wechselwirkungspotential nicht mehr entkommen und wird eingefangen. Die Keulendrehung mit steigender Oberflächentemperatur ist zunächst nicht wahrnehmbar. Dies liegt an dem stark diffusen Anteil der Tieftemperaturkeulen der die Drehung verdeckt. Gut zu erkennen ist in Abbildung 6.1.3 die Abnahme des diffusen Anteils mit steigendem Normalimpuls. Dies kann auf die Abnahme des Haftkoeffizienten mit steigender kinetischer Energie zurückgeführt werden. Die Drehung der

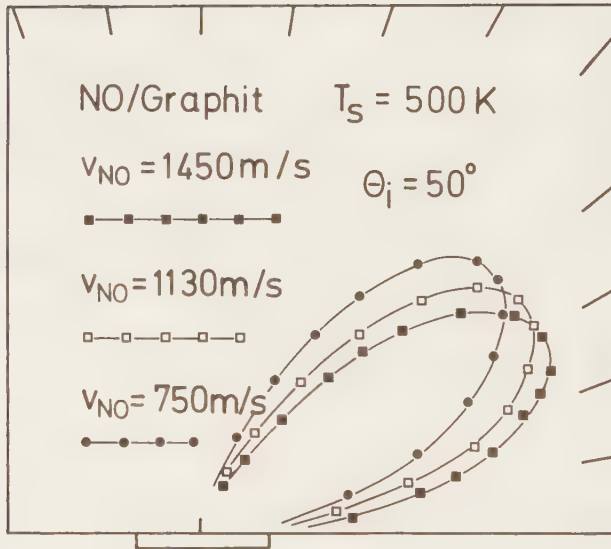


Abbildung 6.1.5

spekularen Keulen mit zunehmender Geschwindigkeit steht im Einklang mit der Beobachtung, daß der Impulstransfer in Oberflächennormalenrichtung mit der kinetischen Energie zunächst stark steigt, während die Keulenbreite etwa konstant bleibt. Dies kann auch Abbildung 6.1.5 unter etwas anderen Bedingungen entnommen werden.

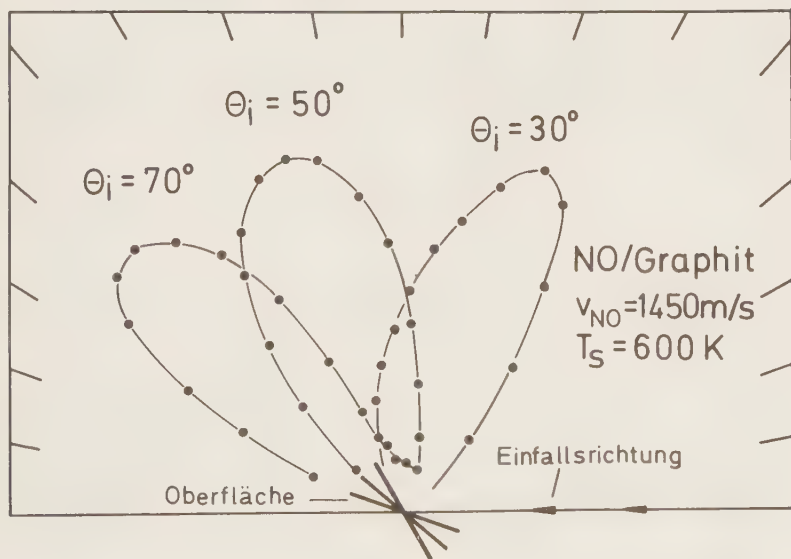


Abbildung 6.1.6

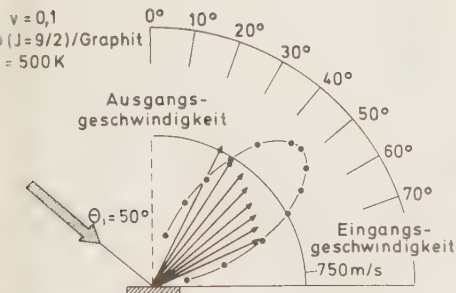
6.2 Geschwindigkeitsverteilungen spekulär gestreuter Teilchen

6.2.1 Experimentelle Ergebnisse

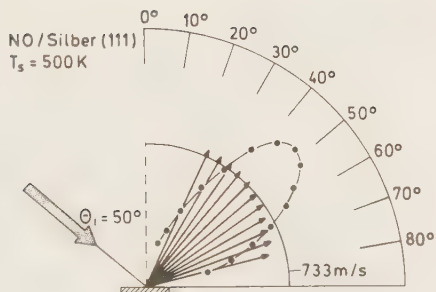
Zum Verständnis der Dynamik molekularer Streuprozesse liefern die Geschwindigkeitsverteilungen spekulär gestreuter Teilchen wesentliche Beiträge. Eine zusammenfassende Darstellung aller bisher durchgeführten kombinierten Messungen von Winkel- und Geschwindigkeitsverteilungen gibt Tabelle 6.2.1. Typische Resultate sind in den Abbildungen 6.2.1 bis 6.2.3 zu sehen. Charakteristisches Merkmal aller Verteilungen ist die Geschwindigkeitszunahme in Oberflächennormalenrichtung. Dieses Verhalten wurde bei einer Reihe von Oberflächen verschiedener chemischer Zusammensetzung gefunden.

Tabelle 6.2.1

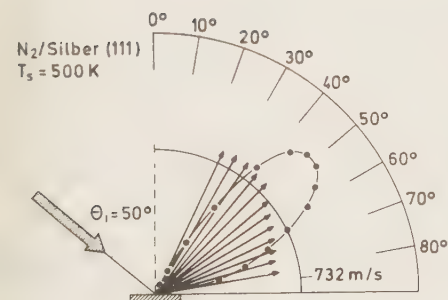
Autor Referenz Jahr der Publikation	Molekül	Ober- fläche	Einfalls- winkel	Energie Eingangs- strahl	Oberflächen- temperatur Kammerdruck
Fisher Hagena Wilmoth /6.13/ 1968	Ar, N ₂	Ni(poly) Stahl ungeschliffen	40° 60° 70°	0.065 eV - 0.24 eV	890 K; 10 ⁻⁷ hPa
Jakus Hurlbut; /6.14/ 1969	He, Ar N ₂	Al(100) oxidiert Ag(100) Einkristalle geschliffen	30° 45° 60° 75°	0.065 eV - 0.21 eV	473K-773K; 2·10 ⁻⁷ hPa
Moran Wachman Trilling; /6.9, 6.10/ 1969	Ar	Pt(poly) granuliert	20° 40° 55° 80°	0.065 eV	700 K ; 2·10 ⁻⁷ hPa
Yamamoto Stickney /6.11, 6.12/ 1970	Ar	W(110) geschliffene Fläche	40° 50° 60°	0.065 eV	1600 K- 2100 K; 2·10 ⁻⁷ hPa
Bishara Fisher; /6.15, 6.13/ 1970	Ar	Ag(111) geschliffene Fläche	40° 50° 60°	0.06 eV - 0.17 eV	550 K-290 K; 10 ⁻⁷ hPa
Subbarao Miller; /6.16/ 1973	Ne, Ar	Ag(111) aufgedampfter Film	50°	0.06 eV - 1.4 eV	560 K; 2·10 ⁻⁷ hPa
Lapujoulade Lejay; /6.7, 6.8/ 1974 1975	Ne He, Ne, Ar	Cu(100) Cu(100) geschliffene Fläche	60° 15° 60°	0.062 eV 0.063 eV	473 K; 373K-773K; 10 ⁻⁹ hPa
Asada Matsui; /6.5, 6.6/ 1982	Ne, Ar, N ₂ O ₂ , CO ₂ , NO CO, CH ₄	Ag(111) aufgedampfter Film	50°	0.08 eV	500 K; 2·10 ⁻¹⁰ hPa
Muhlhausen Serri, Tully Becker, Cardillo; /6.17/ 1982	N ₂ , Ar	Ag(100) Einkristall Ätzfläche	30° 60°	0.072 eV - 1 eV	200K-600K; 5·10 ⁻¹⁰ hPa
Häger, Shen Simon Vach Walther /6.1, 6.3/ 1985	NO (J=1/2-37/2) v = 0,1	Graphit (0001) Spaltfläche	30° - 70°	0.08 eV - 0.32 eV	200K-900K; 2·10 ⁻¹⁰ hPa



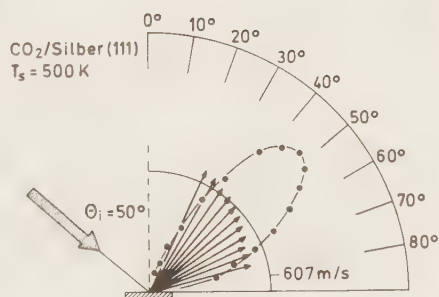
a)



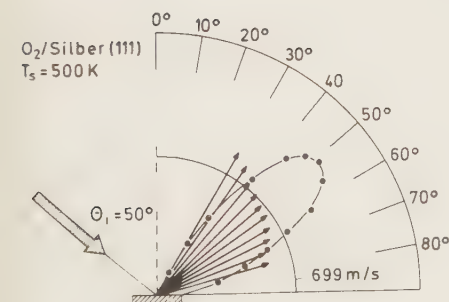
b)



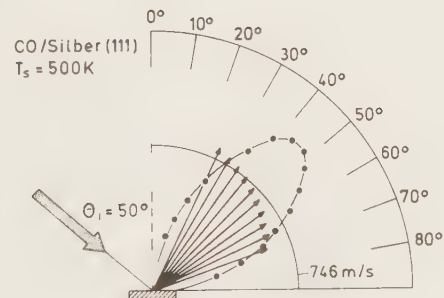
c)



d)

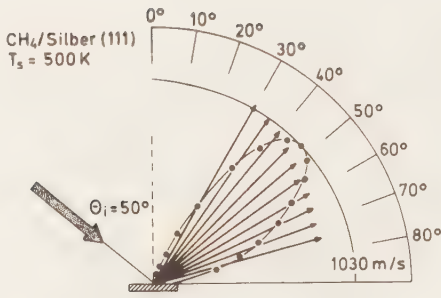


e)

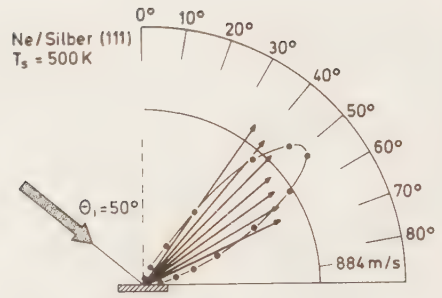


f)

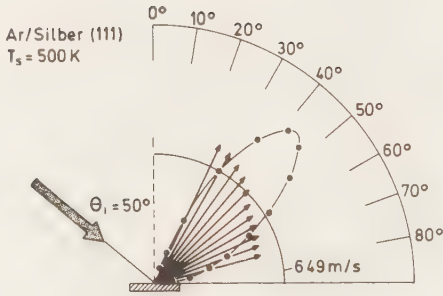
Abbildung 6.2.1



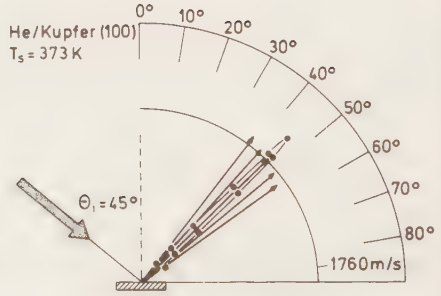
g)



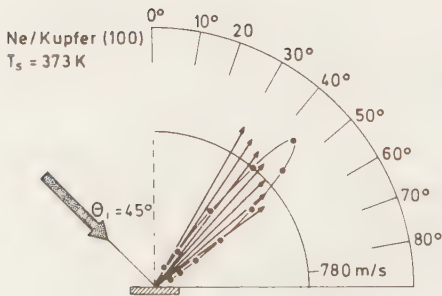
h)



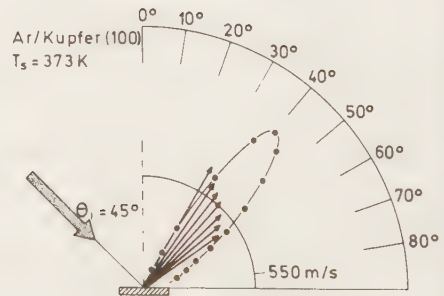
i)



j)



k)



l)

Abbildung 6.2.2

Pyramidenförmige Texturen mit Höhen bis zu 20 μm (Bishara, Fisher 1970), Korngrenzen polykristalliner Oberflächen oder Granulationen mit bis zu 10 μm Länge (Moran, Wachman, Trilling 1969) beeinflussen die Geschwindigkeitsverteilungen ebensowenig wie die Art der Fläche: Schliff-, Spalt- oder gänzlich unbehandelte, lediglich chemisch gereinigte Flächen und epitaktische Filme zeigen gleiche Geschwindigkeitsprofile. Empfindlich beeinflussen lassen diese sich vor allem durch chemische Kontamination, die in vielen Fällen zu verstärkt diffuser Streuung führt, da nun durch die Modifikation des Oberflächenwechselwirkungspotentials Trapping-Desorption-Prozesse dominieren.

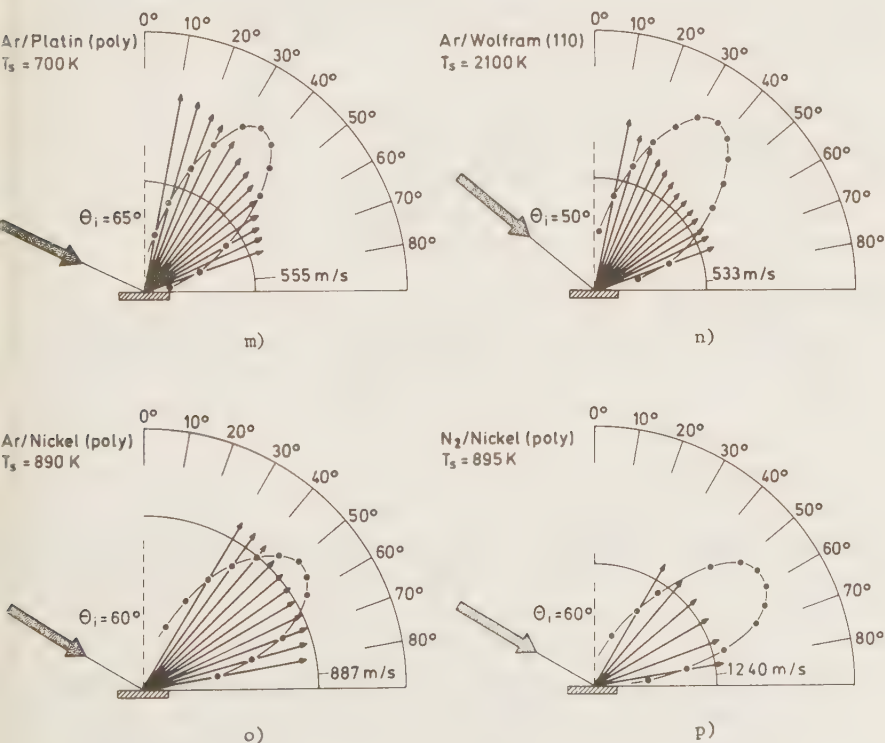


Abb. 6.2.3:

Abb. 6.2.1 a) /6.1, 6.2/; b) - Abb. 6.2.2 i) /6.5, 6.6/;

Abb. 6.2.2 j) - l) /6.7 - 6.8/; in Abb. 6.2.2 j) Geschwindigkeitsmaßstab halbiert; Abb. 6.2.3 m) /6.9, 6.10/; 6.2.3 n) /6.11, 6.12/; 6.2.3 o) - p) /6.13/; in Abb. 6.2.3 p) Geschwindigkeitsmaßstab halbiert.

Wie Asada und Matsui (1982) für eine große Zahl von Teilchen bei der Streuung an epitaktischen Silberfilmen zeigen konnten, erhält man weitgehend identische Profile unabhängig davon, ob nun Atome oder Moleküle an der Oberfläche gestreut werden. Sogar die Winkel- und Geschwindigkeitsverteilungen des exzentrischen CO_2 -Moleküls unterscheiden sich kaum von denen sphärischer schwerer Atome. Schließlich fanden Lapujoulade und Lejay (1975, 1974) bei der Streuung von Ar-Atomen an der Kupferoberfläche (100) entlang der beiden Azimuts $[110]$ und $[100]$ keinen Unterschied im Geschwindigkeitsprofil.

Die in Tabelle 6.2.1 aufgeführten Experimente ergeben weiterhin: Die Geschwindigkeitsverteilung ist unabhängig von:

- a) der Oberflächentemperatur im Bereich $T_s = 200 \text{ K} - 2100 \text{ K}$. (Bei niedrigen Temperaturen werden die Unterschiede zwischen den inneren und äußeren Geschwindigkeiten tendenziell kleiner.)
- b) dem Einfallswinkel im Bereich $\theta = 20^\circ - 80^\circ$
- c) der Eingangsenergie im Bereich $0.06 \text{ eV} - 1.4 \text{ eV}$, wobei bei höheren Eingangsenergien der Geschwindigkeitsunterschied kleiner wird, um schließlich bei etwa 1.4 eV ganz zu verschwinden.

6.2.2 Interpretation

Eine physikalische Erklärung für die beobachteten Geschwindigkeitsverteilungen erhält man unter der Annahme der Ankopplung der Streuteilchen an das Phononenbad des Festkörpers.

Atome oder Moleküle, die mehr zur Oberflächennormalenrichtung hin abgelenkt werden, absorbieren Phononen beim Kontakt mit der Oberfläche, solche, die mehr in Oberflächentangentenrichtung gestreut werden, transferieren einen Teil ihres Eingangsimpulses an die Oberflächen- und Volumenphononen.

Ein quantitatives Modell auf der Basis der obigen Überlegungen entwickelte Asada /6.18-6.21/.

Er betrachtete dabei die Wechselwirkung eines Gastteilchens mit einer glatten Oberfläche, deren Potential aus einer exponentiell repulsiven Potentialwand und einem stationären attraktiven Potentialtopf besteht,

$$V = \exp \{ -K(Z_g - \alpha u_z(x_g, y_g, t)) \} + V_a(z_g) \} .$$

$$V_a(z_g) = \begin{cases} -D & Z_g < b \\ 0 & Z_g \geq b \end{cases} \quad b: \text{Für } Z > b \text{ verschwindet der erste Term des Potentials } V.$$

- z_g, y_g, x_g : Koordinaten des Gasmoleküls;
 z : Oberflächennormalenrichtung;
 $u_z(x_g, y_g, t)$: Z-Komponente der Vibrationsauslenkung der Oberflächenatome;
 α : Ist ein Parameter, der die simultane Wechselwirkung des Streuteilchens mit mehr als einem Oberflächenatom und die Glättung durch die Leitungselektronen erfaßt. Er gibt das Verhältnis von effektiver zu tatsächlicher Auslenkung wieder;
 K : reziproke Potentialreichweite.

Die Festkörperphononen werden als isotropes oszillierendes Debye-Kontinuum behandelt, d.h. sie werden charakterisiert durch eine lineare Dispersionsrelation und eine endliche Abschnidefrequenz.

Die Ankopplung an das Phononenbad des Festkörpers wird dabei durch die Variation des Wechselwirkungspotentials durch die Auslenkung der Oberflächenatome erfaßt. Die störungstheoretische Entwicklung des Potentials nach den kleinen Vibrationsauslenkungen bis zu Termen zweiter Ordnung ermöglicht dann die Integration der klassischen Hamiltonschen Bewegungsgleichungen für das Gesamtsystem Festkörper-Phononenbad-Streuteilchen.

Wegen der Näherungen ist dieses Modell jedoch nur für Atome leichter Masse (d.h. z.B. Ne) mit relativ schmalen Winkelverteilungen (FWHM $20^\circ - 30^\circ$), deren Maxima nicht zu weit von der spekularen Streurichtung (etwa 10°) entfernt liegen, geeignet.

Aus der Lösung der klassischen Bewegungsgleichungen lassen sich die Parameter der Gaußschen Geschwindigkeitsverteilung der gestreuten Teilchen bestimmen. Man erhält daraus analytische Ausdrücke für die Winkelverteilungen und die Geschwindigkeitsprofile. Asada interpretierte mit diesem Modell die Resultate der Messungen von Subbarao und Miller (1973, 6.16) am Ne/Ag(111)-System. Die Maxima der berechneten Streukeulen liegen dabei immer etwas in subspekularer Richtung gegen die gemessenen Verteilungen (ca. 7°) verschoben. Andererseits erklärt die Theorie die Tendenz in der Entwicklung der Keulenbreite und der Abweichung des Keulenmaximums von der spekularen Richtung als Funktion des Eingangswinkels richtig. Die Geschwindigkeitsverteilungen in den Streukeulen und der relative differenzielle Impulstransfer parallel und senkrecht zur Oberfläche werden allerdings in sehr guter Näherung durch diese klassischen Rechnungen beschrieben, wie Abbildung 6.2.4 aus /6.20/ zeigt.

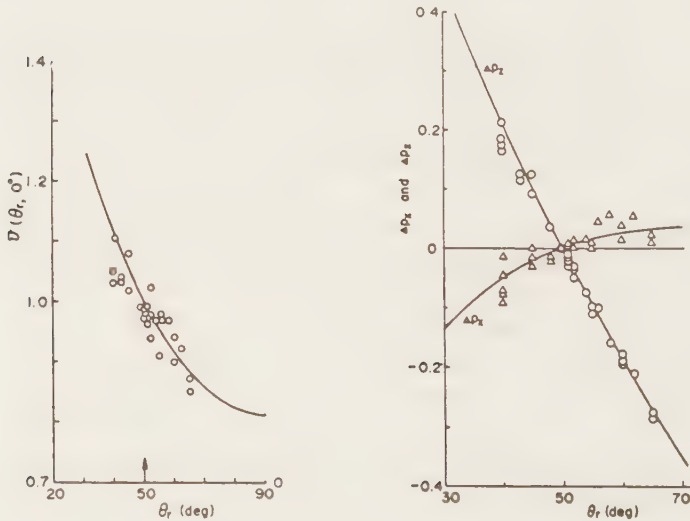


Abb. 6.2.4: Ne/Ag(111), $E_i = 140$ meV, $\theta_i = 50^\circ$, $T = 560$ K Messung: Subbarao und Miller, Referenz /6.16/; Rechnung Asada Referenz /6.20/. gleiche Bedingungen.
Links: Geschwindigkeitsverteilung innerhalb der spekularen Streukeule. Rechts: Differenzieller Impulstransfer parallel und senkrecht zur Oberfläche.

- Δ Differenzieller Impulstransfer parallel zur Oberfläche
- $\circ$ Differenzieller Impulstransfer senkrecht zur Oberfläche

6.2.3 Physikalische Schlußfolgerungen

Wichtigste Konsequenz der experimentellen Resultate aus Abschnitt 6.2.1 ist die näherungsweise Entkopplung der einzelnen Freiheitsgrade Translation, Vibration und Rotation. Wobei die Unabhängigkeit der Translation von Rotation und Vibration aus der näherungsweisen Übereinstimmung der Winkel- und Geschwindigkeitsverteilungen von Atomen und Molekülen etwa gleicher Masse erwartet werden kann. Der direkte Nachweis dieser Vermutung gelang erstmals Häger et al. (1985) /6.1-6.4/. Mit der im experimentellen Teil beschriebenen Flugzeitmethode wurden rotations- und vibrationsaufgelöste Winkel- und Geschwindigkeitsverteilungen ermittelt. Die Winkel- und Geschwindigkeitsverteilungen des nullten und ersten Vibrationszustandes stimmten dabei für gleiche Rotationszustände überein, woraus die Entkopplung von Rotation und Vibration gefolgert werden kann /6.2/. Aus der lediglich geringen Drehung der Argon- gegen die Stickstoffmonoxidstreuverteilung (4°) bei Graphit - (siehe Abb. 6.2.5) und bei Silberoberflächen (siehe /6.5/) ergibt sich schließlich noch die Entkopplung von Translation und Rotation. Auch Muhlhausen et al. beobachteten bei der Streuung von Ar-Atomen und N_2 -Molekülen an einer Ag(100)-Oberfläche /6.17/ identische Winkelverteilungen.

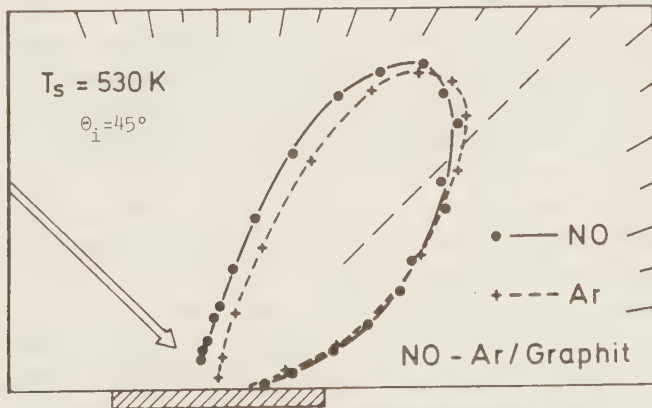


Abbildung 6.2.5 Referenz /6.51/ Häger und Shen

6.3 Bestimmung der effektiven Masse

6.3.1 Drehung der Winkelverteilungen

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitsverteilung spekulär gestreuter Teilchen kann zur Bestimmung der effektiven Masse der am Streuprozess beteiligten Oberflächenatome herangezogen werden. Dies soll im folgenden Abschnitt erläutert werden. Ausgangspunkt der Überlegungen sind wieder die Winkelverteilungen und deren Drehverhalten unter dem Einfluß der Oberflächentemperatur.

Dazu betrachte man die Abbildung 6.3.1 auf der folgenden Seite. Gezeigt wird jeweils die globale Verteilung, d.h. diffus und spekulär gestreuter Anteil gemeinsam, zusätzlich daneben die Verteilung der allein quasi-elastisch gestreuten Moleküle. Diesen Dichteanteil erhält man unter der Annahme einer Knudsen-Verteilung für die diffus desorbierenden Teilchen und Subtraktion derselben von der Gesamtverteilung. Die Winkelverteilung der diffus gestreuten Moleküle ist in den Abbildungen jeweils durch einen Kreis dargestellt. Durch die Subtraktion verschiebt sich die Maximumlage der spekulär gestreuten Teilchen noch um einige Grad, wie den Abbildungen zu entnehmen ist. Bei drei verschiedenen Oberflächentemperaturen wird bei sonst identischen Eingangsbedingungen, d.h. fester Eingangsgeschwindigkeit und festem Eingangswinkel, die Drehung der Winkelverteilungen gezeigt. Man findet für die drei unterschiedlichen Eingangsbedingungen etwas verschiedene Drehungen bei $V_{\text{NO}} = 750 \text{ m/s}$ sind dies 2.2 Grad/100 K, bei $V_{\text{NO}} = 1130 \text{ m/s}$ 2.0 Grad/100K und schließlich bei einer Eingangsgeschwindigkeit von $V_{\text{NO}} = 1450 \text{ m/s}$ noch 1.7 Grad/100 K. Die Drehung der Verteilungen muß unbedingt berücksichtigt werden, will man für eine erste Näherung der Durchschnittsgeschwindigkeit der spekulär gestreuten Teilchen diese gleich der Geschwindigkeit im Maximum setzen.

Dieses Verfahren liefert den Durchschnittswert bei der Graphitstreuung etwa auf 10 % genau. Abbildung 6.3.2 schließlich zeigt die Geschwindigkeitsverteilungen der spekulär gestreuten NO-Moleküle in einem festen Rotationszustand bei unterschiedlichen Oberflächentemperaturen. In 6.3.3 ist die Änderung der Durchschnittsgeschwindigkeit über das Temperaturintervall 200 K - 700 K zu sehen; qualitativ deutlich erkennbar ist eine Abnahme der mittleren Geschwindigkeit bei fallender Oberflächentemperatur. Für quantitative

Zwecke kann man das Verhalten der gemittelten Molekülgeschwindigkeit
Abbildung 6.3.4 entnehmen.

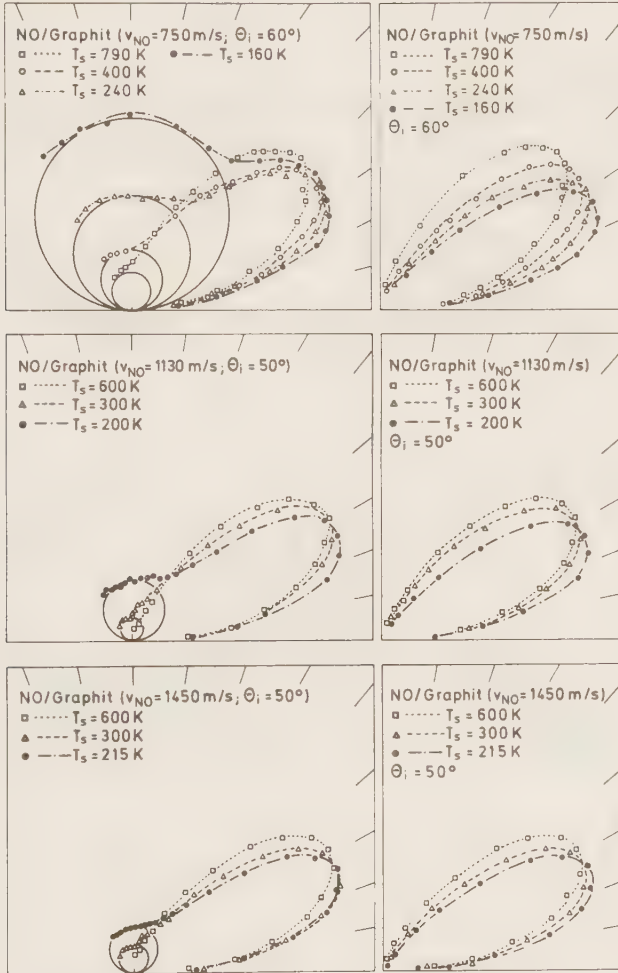


Abbildung 6.3.1: Winkelverteilungen für drei verschiedene Eingangs-
geschwindigkeiten. Jeweils Gesamtverteilung und direkte
Streuverteilung nach Subtraktion des diffusen Anteils
nebeneinander. Oberes Teilbild von Referenz /6.22/.

Abbildung 6.3.2: Zustandsselektive Geschwindigkeitsverteilungen im Temperaturintervall 200 K - 700 K an der Graphitoberfläche.

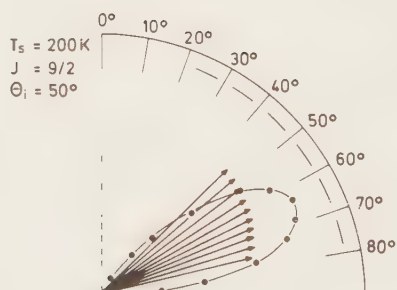
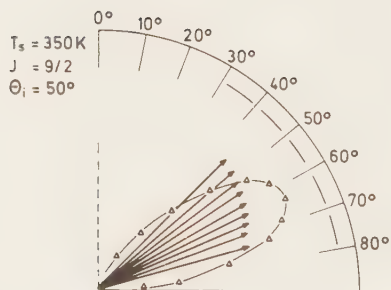
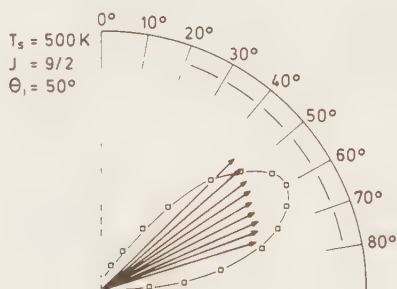
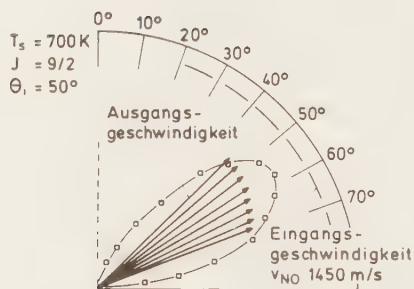
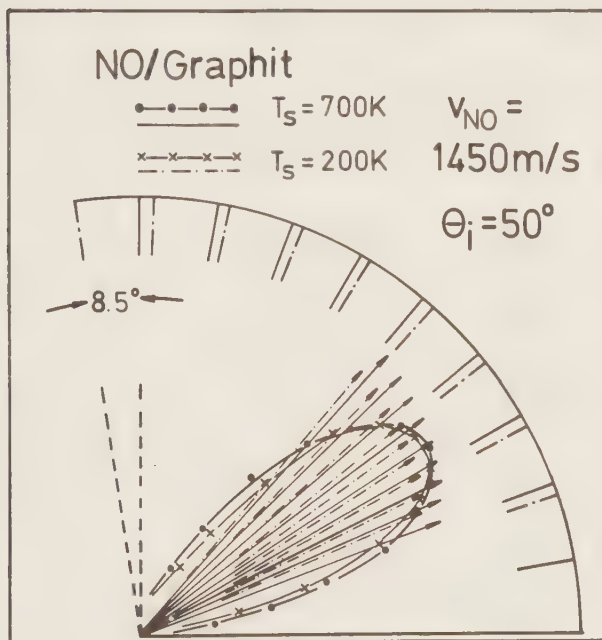


Abb. 6.3.3: Kombinierte Geschwindigkeits- und Winkelverteilungen. Durch Drehen um 8.5° können beide Verteilungen zum vollständigen Überlappen gebracht werden.



6.3.2 Interpretation

6.3.2.1 Hard-Cube-Modell

Ausgehend von klassischen mechanischen Überlegungen entwickelten Logan und Stickney /6.23/ das Hard-Cube-Modell zur Beschreibung der Atom-Oberflächenwechselwirkung. Das Prinzip des Modells beruht auf folgenden Annahmen:

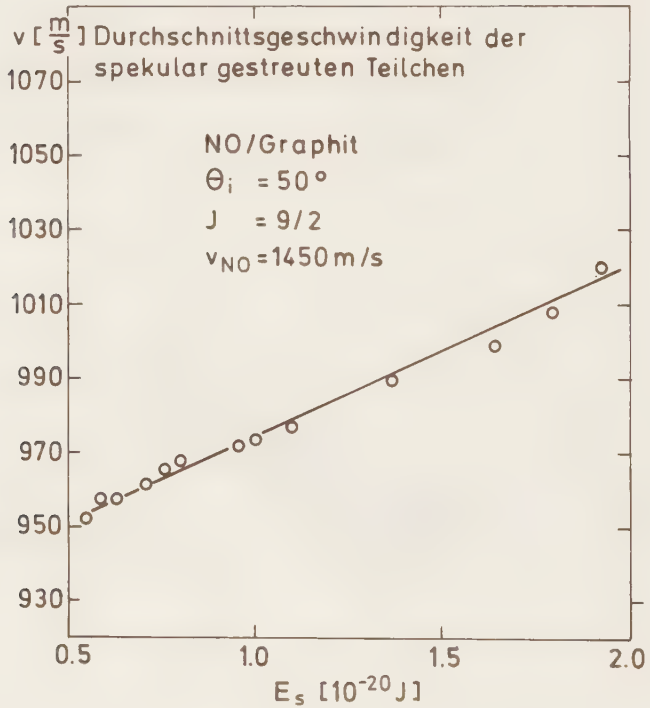


Abbildung 6.3.4

- 1) Bei der Wechselwirkung der Teilchen mit der Oberfläche wird Impuls ausgetauscht.
- 2) Die Tangentialkomponente des Teilchenimpulses bleibt beim Stoß erhalten.
- 3) Die Oberflächenatome sind unabhängig voneinander und werden durch starre Würfel repräsentiert.
- 4) Die Oberflächenatome oszillieren senkrecht zur Oberfläche mit einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung, die durch die Oberflächentemperatur gegeben ist.

Von Doll /6.24/ wurde das Modell auf die Streuung eines starren Rotators erweitert, während Nichols und Weare /6.25, 6.26/ für homo- und heteronukleare Moleküle den Formalismus einer harten rotierenden Ellipse wählten. Der Erfolg des "Hard-Cube"-Modells beruht auf seiner mathematischen Einfachheit und der qualitativ befriedigenden Beschreibung der Winkelverteilungen schwach inelastisch gestreuter Teilchen. In einer Weiterentwicklung des Modells konnten Nichols und Weare /6.27/ auch die intramolekulare Energieumverteilung beim Oberflächenstoß formulieren. Das einfallende Molekül, repräsentiert durch eine harte Ellipse, erfährt beim Stoß auf die Oberfläche ein Drehmoment. Dabei wird ein Teil der Translationsenergie des Moleküls in Rotation umgewandelt. Die Theorie sagt eine bevorzugte Übergangswahrscheinlichkeit für bestimmte Rotationszustände vorher.

6.3.2.2 Modifiziertes Hard-Cube-Modell

Für die Überlegungen in diesem Abschnitt genügt die Beschränkung auf ein verallgemeinertes Hard-Cube-Modell von Tully¹ et al. /6.31/. Er führt einen attraktiven quadratischen Potentialtopf mit in die Stoßwechselwirkung ein und erhält damit eine zwei-Parameter-Theorie für den durchschnittlichen Energieaustausch der Gaspartikel beim Oberflächenstoß. Quantenmechanische Effekte werden als klein eingeschätzt, da die de Broglie-Wellenlänge für

¹ Dieses Modell wurde auch von Brenig et al. /6.28-6.30/ für die Fouriertransformierte der Kraft angewendet, um den Energietransfer für das Ar/W-System zu erklären.

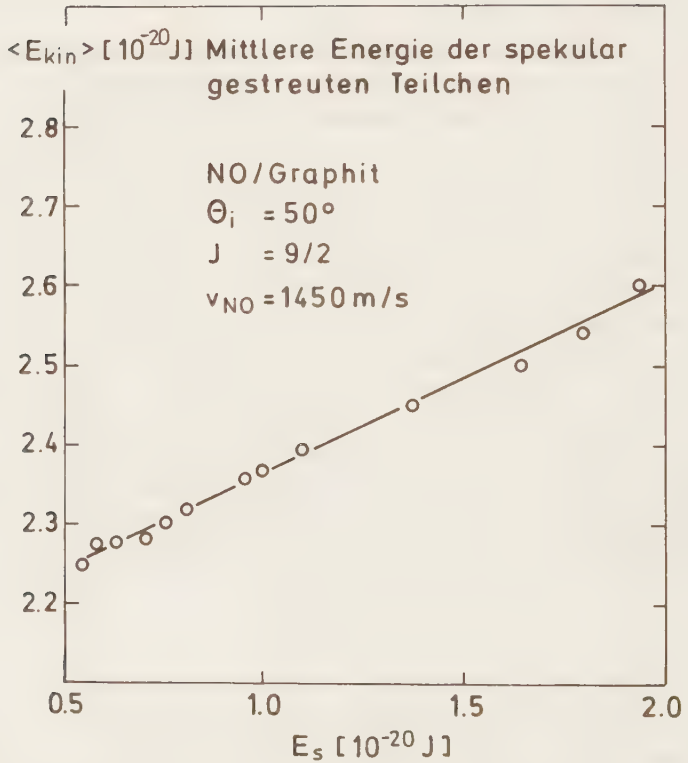


Abbildung 6.3.5

Teilchen der betrachteten Masse im hier infrage kommenden Energiebereich mit $\lambda = 0.014 \text{ nm}$ etwa 10mal kleiner als der kürzeste Abstand (0.144 nm) der Atome der Oberfläche ist. Der Energieakkommodationskoeffizient, der in

einem nachfolgenden Abschnitt noch bestimmt wird, läßt auf einen Multi-phononenprozeß schließen, erlaubt also eine klassische Behandlung des Festkörpers. Die Elliptizität des NO-Moleküls ist so gering, daß auf eine Anwendung der Theorien von Nichols und Weare sowie das Doll'sche Modell verzichtet werden kann. Wie oben schon erwähnt, sind die Winkelabweichungen der Argon- von den NO-Verteilungen klein und bei Betrachtungen, die im wesentlichen auf der Änderung von Winkeln beruhen, vernachlässigbar. Auch können die Regenbogeneffekte bei niedrigen Rotationszuständen wie von Nichols und Weare vorausgesagt experimentell nicht beobachtet werden. Der Einfluß von $T \rightarrow R$ und $R \rightarrow T$ Prozessen kann bei einem so niedrigen Rotationszustand unberücksichtigt bleiben.

Viele Autoren erweitern das Hard-Cube-Modell durch Einbeziehen der Oberflächenkorrugation. Die Oberflächenatome werden dabei wie bei Steinbrüchel /6.32-6.35/ durch harte Schalen beschrieben. Die Korrekturen, die danach für die glatte Graphitoberfläche erforderlich wären, brauchen nicht berücksichtigt werden.

Das Hard-Cube-Modell basiert auf der Annahme, daß die Tangentialkomponente des Impulses des Gasteilchens bei der Wechselwirkung erhalten bleibt. Die im nachfolgenden gezeigten experimentellen Resultate ergeben jedoch, daß dies beim Graphit eine nicht haltbare Annahme darstellt. Andererseits erfordert die Interpretation der Experimente aber auch nicht deren Aufrechterhaltung. Die folgenden Ausführungen ergeben gerade, daß bei Beschränkung auf eine einzelne Komponente, nämlich die zur Oberfläche vertikale Geschwindigkeitskomponente, die effektive Masse der am Stoß beteiligten Oberflächenatome und das effektive Wechselwirkungspotential ebenso bestimmt werden können. Übernimmt man dieselben Bezeichnungen, Normierungen und Vorzeichenkonventionen wie bei Grimmelmann, Tully, Cardillo (1980) /6.31/, so erhält man für die mittlere vertikale kinetische Energie der gestreuten Partikel $E'_{g\perp}$:

$$(6.1) \quad \langle E'_{g\perp} \rangle = \alpha_{g\perp} \langle E_{g\perp} \rangle + \alpha_s \langle E_s \rangle$$

$$\text{mit} \quad \alpha_{g\perp} = \left(\frac{\mu-1}{\mu+1} \right)^2 ; \quad \alpha_s = \frac{\mu(2-\mu)}{(\mu+1)^2} .$$

$\langle E_{g\perp} \rangle$: Vertikale Komponente der Eingangsenergie.

$\langle E_s \rangle$: ~ Oberflächentemperatur.

(weitere Details zu (6.1) siehe Anhang I)

Dabei wird in erster Näherung der Einfluß des Wechselwirkungspotentials vernachlässigt.

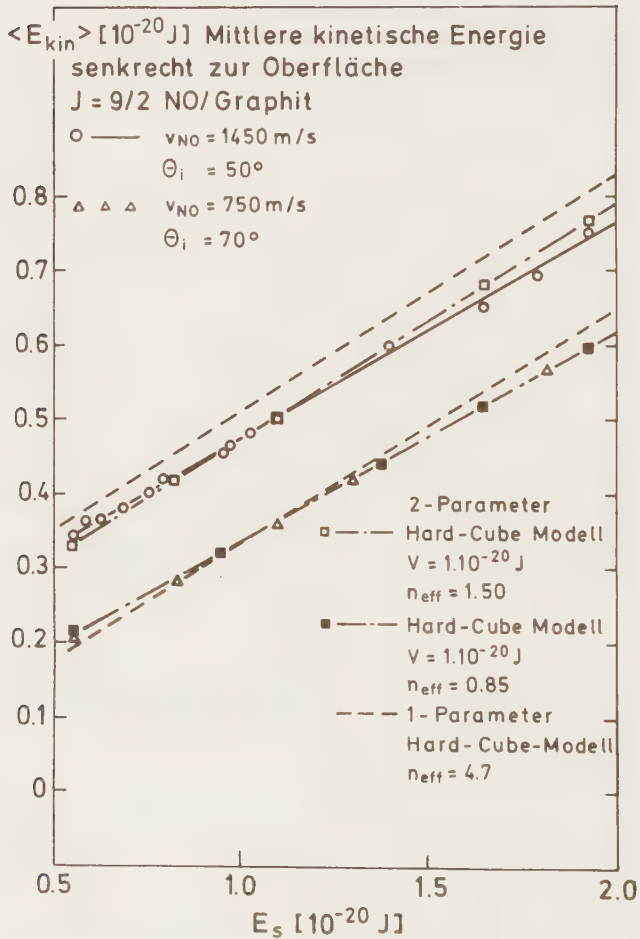


Abbildung 6.3.6

Berücksichtigt man das Wechselwirkungspotential V , so findet man:

$$(6.2) \quad \langle E'_{g\perp} \rangle = \alpha_{g\perp} \langle E_{g\perp} \rangle + \alpha_s \langle E_s \rangle - \alpha_v V + \\ + \alpha_c \left[\alpha_{cs} \langle E_s \rangle + V + \sqrt{V E_{g\perp}} + V^2 + a_{cg\perp} E_{g\perp} \right] ; \\ \alpha_c = \frac{2N|\beta|}{1+\mu} ; \quad \alpha_{cs} = \frac{\mu^2}{2(1+\mu)} ; \quad \alpha_{cg\perp} = \frac{1-\mu}{2} ; \quad \alpha_v = \frac{4\mu}{(1+\mu)^2}$$

(Details zu (6.2) im Anhang).

Abbildung 6.3.6 zeigt die mittlere kinetische Energie der vertikalen Geschwindigkeitskomponente der spekular gestreuten Gasteilchen als Funktion der Oberflächenenergie für zwei verschiedene Eingangsbedingungen. Im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen sind die Resultate aus den theoretischen Rechnungen für das 1-parametrische Hard-Cube-Modell nach Formel (6.1) und für das 2-parametrische Hard-Cube-Modell nach Formel (6.2) eingetragen. Beide Modelle geben den Trend der Meßergebnisse in sehr guter Übereinstimmung wieder. Schon das 1-Parameter-Modell erklärt die experimentellen Ergebnisse mit Abweichungen kleiner als 10 %. Dies zeigt:

- 1) Grundsätzlich sind die oben gemachten Voraussetzungen erfüllt.
- 2) Innerhalb des gesetzten Rahmens und speziell für diese Anwendung liefert die klassische Mechanik adäquate Beschreibungsmethoden.

Für das 2-parametrische Modell sind die maximal auftretenden Abweichungen kleiner als 4 %. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist deshalb die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ausgezeichnet. Die Potentialtiefe in der Modellrechnung ist mit $1 \cdot 10^{-20}$ J im Vergleich zum experimentell bestimmten Wert /6.50/ von etwa $2 \cdot 10^{-20}$ J halb so groß. Dies liegt daran, daß im Modell nur ein gemitteltes Potential angenommen wird und nicht wie für eine genauere Simulation nötig ein Lennard-Jones-Potential. Andere Autoren /6.31/ beobachten bezüglich der Potentialtiefe denselben Effekt.

Die effektive Masse ist mit 1.50 in exzellenter Übereinstimmung mit den Resultaten einer klassischen Trajektorien-Studie von Nyman und Petterson /8.2/, die mit genau dieser Masse in einer Monte-Carlo-Rechnung die Winkelverteilungen im Bereich $\theta_i = 30^\circ - 60^\circ$ reproduzieren konnten. Die Messungen unter dem streifenden Einfallswinkel bei 70° lassen sich mit einer effektiven Masse von 0.85 anpassen. Die niedrige effektive Masse bei diesem Einfallswinkel läßt sich physikalisch mit einer schwächeren Ankopplung der Streuteilchen an die reflektierende Oberfläche erklären. Immerhin ist die kinetische Energie in Normalenrichtung beim 70° Experiment etwa um eine Größenordnung niedriger als bei den Versuchen unter 50° Einfallswinkel.

Auerbach und Barker /6.36/ diskutierten den Einfluß von "Mehrfach-Hopping" auf die Energieverteilung der gestreuten Teilchen. Sie kommen zu dem Schluß, daß Teilchen, die mehrfach auf der Oberfläche springen und Teilchen, die direkt gestreut werden, in etwa den gleichen durchschnittlichen transversalen Impuls besitzen. Die sehr gute Übereinstimmung in der effektiven Masse unter der hier gemachten Annahme eines Einzelstoßes mit den Resultaten von Nyman und Petterson, die einen Doppelstoß als wahrscheinlichsten Wechselwirkungsprozeß erwarten, ist daher wenig überraschend.

Alle hier behandelten Experimente beziehen sich auf die Streuung eines einzelnen Rotationszustandes. Bisher liegen keine Kenntnisse darüber vor, ob sich für andere Rotationszustände die effektive Masse ändert. Zumindest für Rotationszustände in der Umgebung des hier untersuchten $9/2$ -Zustandes würde man keine wesentliche Änderung der effektiven Masse erwarten. Dafür spricht vor allem auch, daß sich die Winkelverteilungen mit $n_{\text{eff}} = 1.5$ berechnen lassen. Das heißt, man wird für die Rotationszustände $1/2 - 35/2$ etwa dieselbe effektive Masse finden. Damit wären etwa 90 % aller Moleküle einer Boltzmann-Verteilung der Temperatur 300 K erfaßt. Allerdings transferierten bei der Streuung von NO-Molekülen an GeO /8.55, 8.54/ die höheren Rotationszustände weniger Energie an das Festkörperphononenbad. Bei Graphit könnte ein ähnlicher Prozeß vorliegen. Jedenfalls zeigen die Experimente, daß die Geschwindigkeit der hochrotierenden Zustände über der Geschwindigkeit liegt, die man erwarten würde, falls die Rotationsenergie

aus der Translationsenergie kommt. Dies impliziert einen geringeren absoluten Impulstransfer der hochrotierenden Zustände, was eine etwas verschiedene effektive Masse zur Folge haben kann.

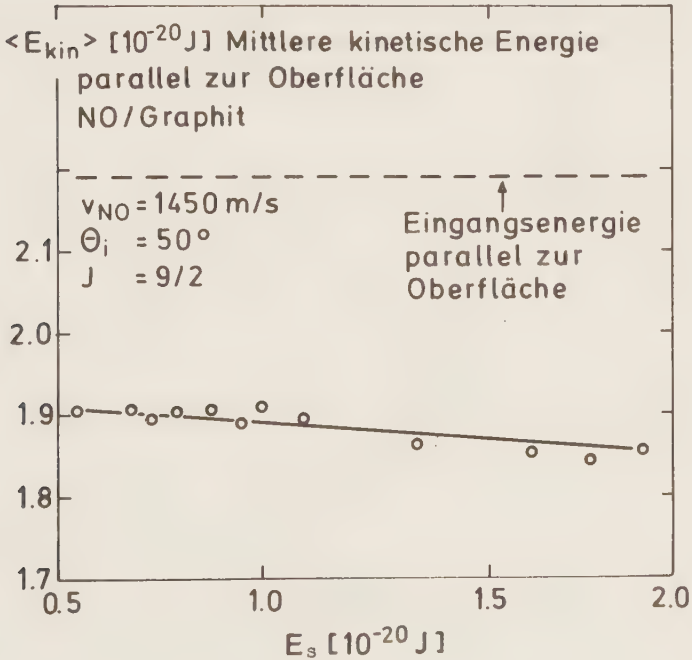


Abbildung 6.3.7

In Abbildung 6.3.7 ist die mittlere kinetische Energie parallel zur Oberfläche der spekulär gestreuten Stickoxidmoleküle als Funktion der Oberflächentemperatur aufgetragen. Man findet: Unabhängig von der Oberflächentemperatur ist der Energieverlust nahezu konstant. Kombiniert

man dies mit der Information über die Temperaturabhängigkeit der senkrechten Komponente der kinetischen Energie, so schließt man leicht, daß das physikalische Phänomen der Drehung der Winkelverteilungen bei sich ändernder Oberflächentemperatur durch die Ankopplung an das Phononenbad zustandekommt, und zwar hauptsächlich wegen der geänderten mittleren thermischen Geschwindigkeit der Oberflächenatome in Oberflächennormalenrichtung. Nach dem bisher Gesagten wird man erwarten, daß dies allgemein für spekulär gestreute (bzw. für Rotationszustände $J = 1/2 - 35/2$) Teilchen unabhängig von der speziellen Oberfläche gültig ist, aber der Betrag der Drehung beispielsweise neben der speziellen Fläche auch von der Eingangsenergie der Streuteilchen entsprechend den vorher erwähnten experimentellen Ergebnissen abhängt.

Die effektive Wechselwirkungs-*masse* von 1.5 ist ein Hinweis auf einen gekoppelten Response der Oberflächenatome durch den Einfluß des Streuteilchens während der Kollision. Die Zeit, die ein NO-Molekül für die repulsive Wechselwirkung mit der Graphitoberfläche braucht liegt für das oben angenommene Potential bei typischen 0.1 ps für den thermischen NO-Strahl. Die Impulse, die von dem Stoß erzeugt werden, laufen mit der Schallgeschwindigkeit ($3 \cdot 10^3$ m/s) durch den Kristall. Innerhalb der Wechselwirkungszeit ergibt das eine charakteristische Distanz von etwa 0.3 nm oder ca. 1.5 Gitterabständen. Das heißt: Man erwartet, daß die NO-Moleküle nach einer kooperativen Reaktion von Kohlenstoffatomen innerhalb dieses Volumens zurückfliegen. Bei den niedrigeren Einfallsennergien und flachem ($\theta_i = 70^\circ$) Einfallswinkel ist die Ankopplung an die Oberflächenatome viel schwächer, was die niedrigere effektive Wechselwirkungs-*masse* in diesem Fall erklärt. Dies ist in vollkommener Übereinstimmung mit der experimentellen Beobachtung, daß die Breite der Streuverteilungen bei sonst festen Bedingungen mit steigendem Einfallswinkel abnimmt. Dies kann sowohl den Resultaten, die Asada et al. bei der Streuung von verschiedenen Atomen und Molekülen an der Silberoberfläche erhielten, als auch den eigenen Messungen in Abbildung 6.3.8 entnommen werden.

6.3.2.3 Der Impulstransfer innerhalb der Winkelverteilungen

Abbildung 6.3.9 zeigt den Impulstransfer innerhalb der spekularen Winkelverteilungen senkrecht und parallel zur Oberfläche. Der Impulsübertrag in Normalenrichtung fällt linear von innen nach außen über die Winkelverteilung ab. Der Geschwindigkeitsverlust parallel zur Oberfläche

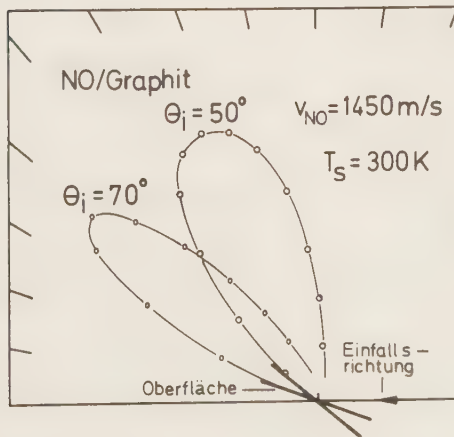
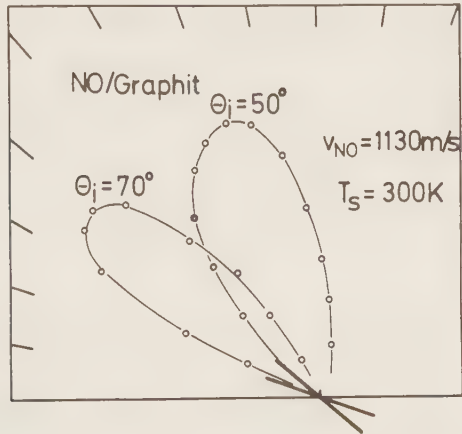


Abbildung 6.3.8

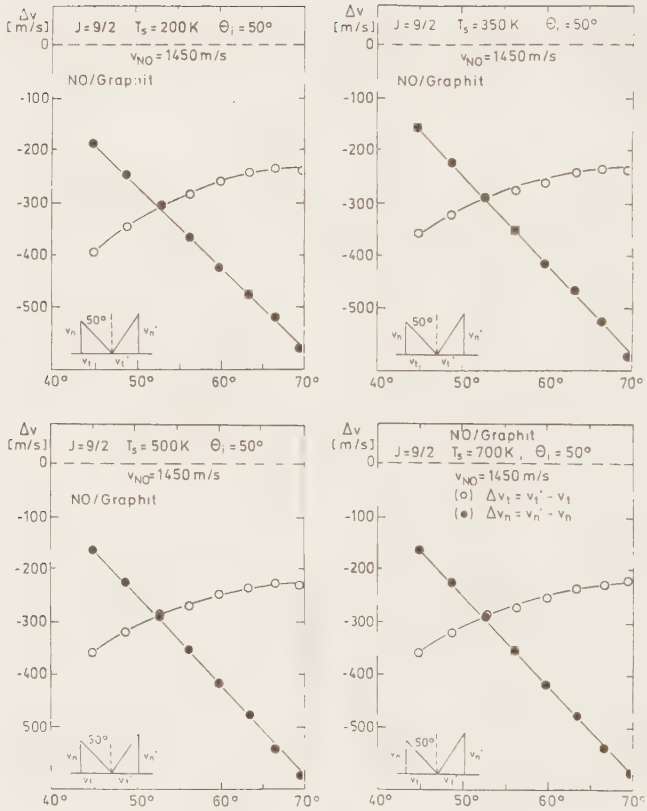


Abbildung 6.3.9

nimmt ab mit zunehmendem Streuwinkel und erreicht am äußeren Rand der Verteilung schließlich die Sättigung. Die Kurven wurden für verschiedene Temperaturen im Intervall 200 - 700 K aufgenommen. Der Rotationszustand des NO-Moleküls war jeweils $J = 9/2$. Die Eingangsgeschwindigkeit mit $V_{NO} = 1450$ m/s und der Einfallswinkel mit $\theta_i = 50^\circ$ blieben fest. Wesentlich ist, wie auch nicht anders zu erwarten, daß man jedesmal unabhängig von der Oberflächentemperatur parallel und senkrecht zur Graphitfläche denselben Geschwindigkeitsübertrag beobachtet. Abbildung 6.3.10 zeigt den Geschwindigkeitstransfer unter abgeänderten Bedingungen im Eingangsstrahl. Die Geschwindigkeit beträgt nur noch 750 m/s. Das typische Gesamtverhalten wird beibehalten, wenn auch der gemittelte in die Oberfläche transferierte Impuls etwa um einen Faktor 3 abnimmt. Parallel zur Oberfläche änderte sich der Impulsverlust bei der niedrigeren Geschwindigkeit etwa um ein Drittel des Wertes bei der hohen Geschwindigkeit, während es sich senkrecht zur Oberfläche lediglich um ca. drei Viertel reduziert.

Die Frage, ob eine solche drastische Zunahme des Impulstransfers überhaupt sein kann, läßt sich einfach beantworten. Dazu kann man von einer Beziehung Gebrauch machen, die die Breite der Winkelverteilung mit dem mittleren Impulsverlust parallel und senkrecht zur Oberfläche in Zusammenhang bringt /6.37/.

$$(6.3) \quad \Delta\theta = 2 \frac{\Delta P_x \cos \theta_i + \Delta P_z \sin \theta_i}{P}$$

$\Delta\theta$: Volle Halbwertsbreite

ΔP : Standardabweichung des Impulses parallel bzw. senkrecht zur Oberfläche

P : Eingangsimpuls

θ_i : Einfallswinkel.

Für das Verhältnis $v = \Delta\theta (V_{NO} = 1450 \text{ m/s}) / \Delta\theta (V_{NO} = 750 \text{ m/s})$ ergibt sich ein Wert von $v = 0.9$. Eine bessere Abschätzung dieses Verhältnisses erhält man durch Benutzung einer Relation, wie sie Asada et al. in Referenz /6.19/

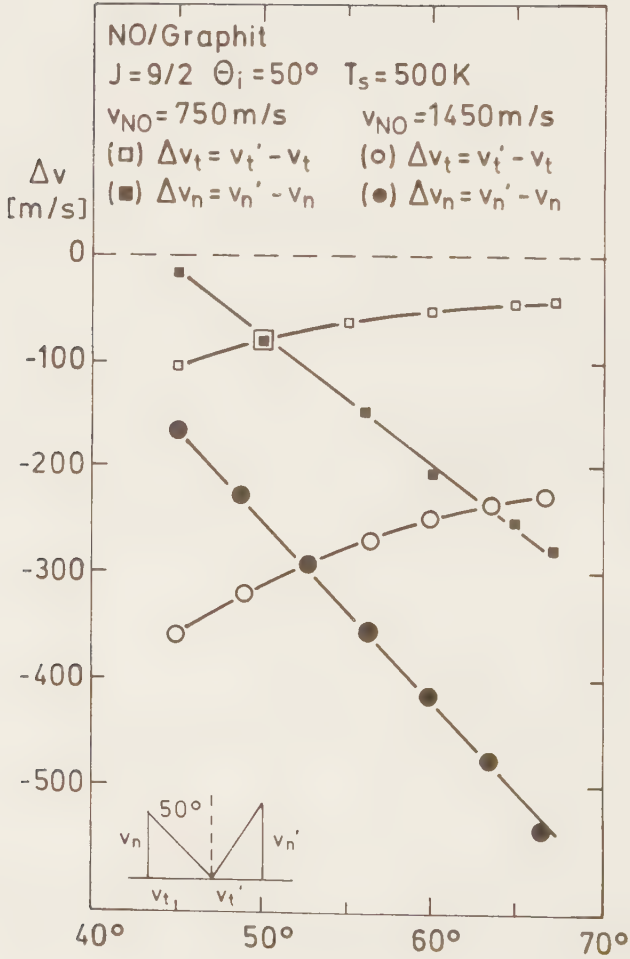


Abbildung 6.3.10

angeben. Aber auch damit findet man etwa den gleichen Wert für das Keulenbreitenverhältnis. Dies bedeutet physikalisch, daß die Verdopplung der Eingangsgeschwindigkeit unter sonst beibehaltenen Bedingungen nur zu einer geringen Abnahme der Keulenbreite führt. Das ist in der Tat genau das, was in Abbildung 6.3.11 beobachtet wird.

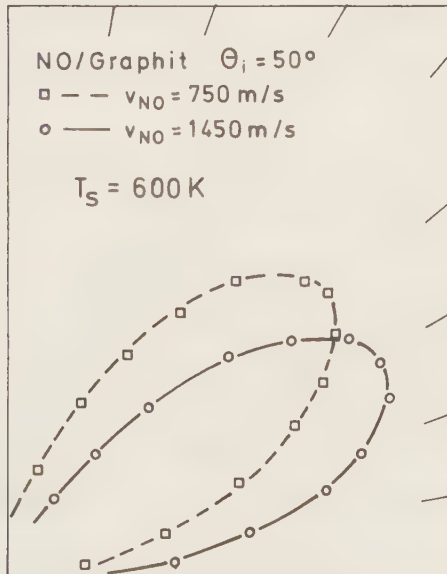


Abbildung 6.3.11

In Abbildung 6.3.12 schließlich werden die Resultate für einen einzelnen Rotationszustand aus der Streuung von Graphit mit den Ergebnissen Asadas et al. aus der Streuung von NO-Molekülen an Silber unter nahezu identischen Bedingungen verglichen. Zunächst fällt das hohe Maß an Übereinstimmung auf. Im Gegensatz zu Graphit ist bei Silber der Impulstransfer parallel zur

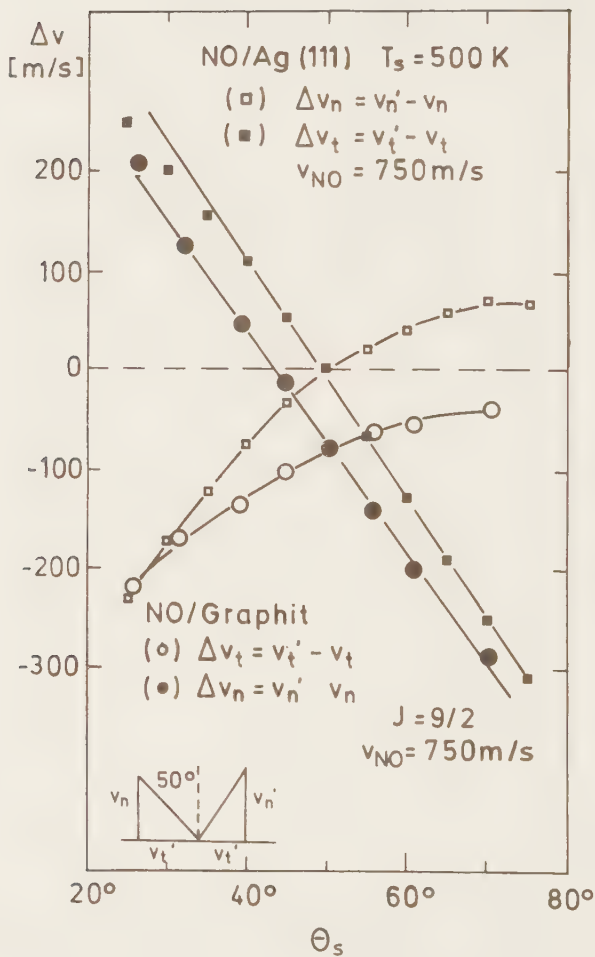


Abbildung 6.3.12

Oberfläche positiv und negativ, über die gesamte Winkelverteilung gemittelt nur leicht negativ. Deshalb kann man erwarten, daß bei der Streuung an Silberoberflächen die Voraussetzung des Hard-Cube-Modells über die Erhaltung des gemittelten Impulses parallel zur Oberfläche wesentlich besser erfüllt ist, als bei der Graphitstreuung. Wie in Abschnitt 6.2.2 bereits erwähnt, konnte Asada mit einer klassischen Störungstheorie den Impulstransfer für die Streuung von Ne/Ag(111) berechnen. Im Prinzip läßt sich also das Verhalten des Impulstransfers bei verschiedenen Streuwinkeln klassisch verstehen. Auch das Sättigungsverhalten der Parallelkomponente wird durch die Asadasche Theorie für die Neonstreuung erfaßt.

6.3.3 Bestimmung des Energieakkommodationskoeffizienten

6.3.3.1 Das Modell von Brako

Neben den klassischen Theorien, die auf dem Hard-Cube-Modell basieren, gibt es weitere quantenmechanische Überlegungen zum Energieakkommodationskoeffizienten. Brako et al. /6.38, 6.39/ berechneten Energie- und Impulsverteilungen für durch Oberflächenphononen inelastisch gestreute Moleküle. Die Theorie basiert auf der Technik der Feldquantisierung und besitzt im Energieverlust d parallel zur Oberfläche und der Schallgeschwindigkeit des Phononensystems zwei experimentell erfaßbare Parameter. Aus der Theorie ergibt sich in exzellenter Übereinstimmung mit den Beobachtungen am Graphit die Temperaturunabhängigkeit des Energieverlustes parallel zur Oberfläche. Mit der Annahme harmonischer Substratmoden koppeln Streuteilchen und Phononen durch den Hamiltonoperator:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(z) + \sum_k e_k b_k^\dagger b_k + \sum_k f_k(r) (b_k^\dagger + b_k) .$$

Die einzelnen Terme stellen in der folgenden Reihenfolge die kinetische Energie des Gasteilchens, seine potentielle Energie für die Gleichgewichtslage der Substratome, den Hamiltonoperator für freie Phononen und den Beitrag durch die Kopplung des Streupartikels an das Phononenbad dar. Dabei sind $b_k^\dagger$ und b_k Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für ein zweidimensionales k -Phonon und $f_k(r)$ die Kopplungskonstanten. Vorausgesetzt wird ein

flaches Substrat. Es wird angenommen, daß die Energie über Rayleigh-Oberflächenphononen mit einer linearen isotropen Dispersionsrelation transferiert wird. Das Substrat wird als Wärmebad behandelt, das sich bei jedem Stoß des Gaspartikels im thermischen Gleichgewicht befindet. Durchgehend wird von der Trajektorienapproximation Gebrauch gemacht. Dabei wird zunächst die klassische Trajektorie bestimmt und im nächsten Iterationsschritt in die quantenmechanischen Bewegungsgleichungen eingeführt, indem die Kopplungskonstanten $f_k(r)$ zu zeitabhängigen Größen $f_k(r(t))$ werden. Der Endzustand $[E, K]$ des Gasteilchens (dabei sind E die Energie des Teilchens und K sein Parallelimpuls) ist gegeben durch die Wahrscheinlichkeit, das Phononensystem nach der Streuung im Zustand $[E_0 - E, K_0 - K]$ zu finden, falls sich die Streupartikel zu Beginn der Kollision im Zustand $[E_0, K_0]$ befand. Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung des Phononensystems kann aber durch Berechnung des Zeitentwicklungsoperators der quantenmechanischen Hamiltonfunktion unter der Voraussetzung einer inkohärenten Addition der einzelnen Beiträge einer Vielphononenwechselwirkung hergeleitet werden.

Die Kopplungskonstanten bestimmen sich aus der Dispersionsrelation und dem mittleren Energietransfer d . Er hängt ab von den Anfangsbedingungen des Streuteilchens und dem Wechselwirkungspotential des Systems Partikel-Oberfläche. Für einen effusiven Teilchenstrahl konnten die experimentell mit einem Überschallstrahl gemessenen Winkelverteilungen für Ar, Kr und Xe/Ag(111) /6.40/ in guter Übereinstimmung berechnet werden. Auch quantenmechanisch bleibt die Relation (6.4) $\langle E \rangle_{\text{kin aus}} = A \langle E \rangle_{\text{kin ein}} + B \langle E_s \rangle$ bestehen, wie Brako et al. für das System N_2/W unter Vernachlässigung des Rotationsfreiheitsgrades zeigen konnten.

6.3.3.2 Experimenteller Überblick

Eine Beziehung dieser Form erwies sich bislang empirisch als universelle Beschreibung des inelastischen Streuverhaltens einer Reihe ein- und zweiatomiger Teilchen (Ar, Xe, N_2 , O_2 , CH_4) an Platin-, Nickel- und Wolframoberflächen /6.41 - 6.48/. Einen Überblick über die experimentell gewonnenen Daten und die dabei herrschenden Bedingungen gibt Tabelle 6.3.3.2. . Sie gibt nur Auskunft über die A- und B-Koeffizienten direkt

inelastisch gestreuter Gaspartikel. Experimentelle A- und B-Koeffizienten für getrappte Teilchen findet man in Referenz /6.49/.

Tabelle 6.3.3.2:

Jahr Referenz	Gaspartikel Oberfläche	Ober- flächen- temperatur [K]	kinetische Energie des Eingangsstrahls [K]	A Einfallswinkel [°]	B
1979 /6.41/	N ₂ /W(poly)	450 - 2500	300 - 3400	0.62 $\theta_i = 45^\circ$	0.35
1979 /6.45/	Xe/Pt(111)	100 - 2110	800 - 1615	0.8 $\theta_i = 75^\circ$	0.4
1980 /6.42/	Ar/W(poly)	350 - 1900	300 - 2000	0.83 $\theta_i = 45^\circ$	0.20
1983 /6.44/	Ar/Pt(111)	100 - 900	300 - 20 000	0.87 $\theta_i = 45^\circ$	0.17
1983 /6.43/	N ₂ /Pt(111)	60 - 900	1050 - 1630	0.79 $\theta_i = 45^\circ$	0.19
1983 /6.43/	CH ₄ /Pt(111)	160 - 250	340 - 3520	0.84 $\theta_i = 45^\circ$	0.25
1987 /6.48/	Ar/Ni(115)	200 - 700	580 - 2000	0.79 $\theta_i = 30^\circ$	0.14

Nach dieser Modellvorstellung geht der Austausch kinetischer Energie beim direkten inelastischen Streuprozess in beiden Richtungen vor sich, wobei die Konstanten A und B für das jeweilige Streusystem spezifisch sind: B gibt die Energiemenge an, die das gestreute Teilchen aus den Gitterschwingungen des Festkörpers gewinnt, während es beim Stoß das (1-A)-fache seiner ursprünglichen Translationsenergie verliert. Tabelle 6.3.3.2 entnimmt man, daß sich die A- und B-Koeffizienten nur wenig ändern, geht man von der Atom- zur Molekülstreuung über. Ein Mechanismus, der bei der Oberflächenwechselwirkung mit Molekülen nur Translationsenergie in Rotationsenergie umwandelt, kann deshalb nicht allein für die Rotationstemperatur der Moleküle verantwortlich sein.

Die Proportionalität, die durch Gleichung (6.4) ausgedrückt wird, hat eine ähnliche Form wie der Standardausdruck für die Energieakkommodation:

$$(6.5) \quad T_{\text{aus}} = (1-\text{EAC})T_{\text{ein}} + \text{EAC } T_s.$$

Dabei ist T_{aus} die Strahltemperatur des Gases nach der Streuung, T_{ein} die vor der Streuung und EAC der Energieakkommodationskoeffizient. Die Bedingung, daß der Koeffizient vor T_{ein} gerade gleich $(1-\text{EAC})$ ist, muß nicht notwendigerweise erfüllt sein. In dieser Arbeit wird ausschließlich mit Relation (6.4) gearbeitet. Der Zusammenhang zwischen dem B-Koeffizienten aus (6.4) und dem Energieakkommodationskoeffizienten ist dann offensichtlich. Nach der Gittertheorie ist der Energieakkommodationskoeffizient unabhängig von der Oberflächentemperatur, . Aus Abbildung 6.3.13 lassen sich die A- und B-Koeffizienten bestimmen: Man erhält für die verschiedenen Streuwinkel:

$$(6.6) \quad \langle E_{\text{kin aus}} \rangle = 0.71 \langle E_{\text{kin ein}} \rangle + 0.46 \langle E_s \rangle$$

$$(6.7) \quad \langle E_{\text{kin aus}} \rangle = 0.42 \langle E_{\text{kin ein}} \rangle + 0.26 \langle E_s \rangle$$

wobei (6.6) unter den Bedingungen $V = 750 \text{ m/s}$, $\theta_i = 70^\circ$ und (6.7) bei $v = 1450 \text{ m/s}$, $\theta_i = 50^\circ$ gewonnen wurden. Aus den Ergebnissen des Abschnittes über die Bestimmung der effektiven Wechselwirkungsmasse überrascht es zunächst nicht, daß die einzelnen Koeffizienten bei verschiedenen Bedingungen unterschiedlich ausfallen. Über eine Winkelabhängigkeit des Energieakkommodationskoeffizienten wurde auch von Auerbach et al. /6.41-6.45/ berichtet. Betrachten wir zunächst die A-Koeffizienten aus (6.6) und (6.7). Sie sind im Vergleich zu den meisten anderen Werten aus Tabelle 6.3.3.2 relativ klein. Der Koeffizient in (6.6) ist wesentlich größer als der in (6.7), was man erwarten kann, da die Ankopplung an das Substrat bei flachem Einfallswinkel ($\theta_i = 70^\circ$) niedriger ist. Dies äußert sich auch in der kleineren effektiven Masse. Bei einer schwachen Ankopplung wird aber wenig kinetische Energie in den Festkörper transferiert, also ist der A-Koeffizient höher als bei steilem ($\theta_i = 50^\circ$) Einfallswinkel. Der A-Koeffizient aus (6.7) liegt ansonsten im allgemeinen Trend der übrigen Messungen, wie man durch Vergleich mit den experimentellen Resultaten in

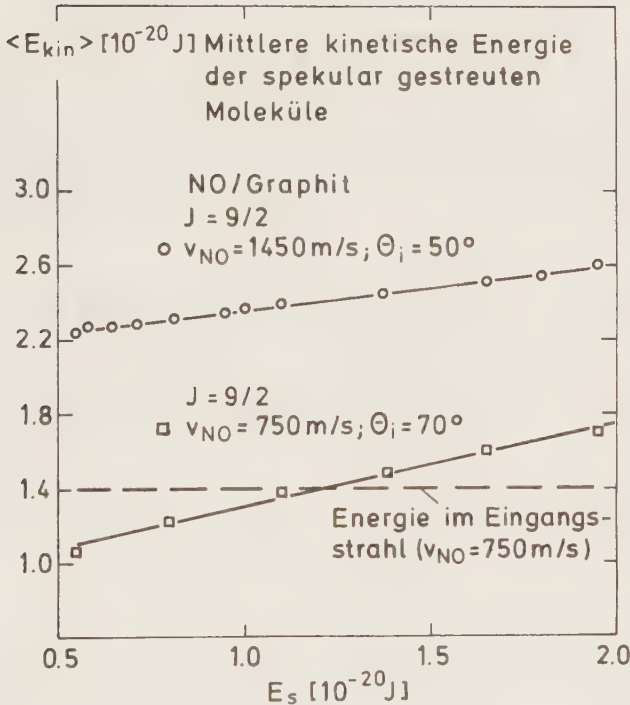


Abbildung 6.3.13

Tabelle 6.3.3.2 findet. Unter den Bedingungen von (6.7) ist er bedeutend niedriger als bei den übrigen Messungen. Andererseits ist Graphit die weichste der untersuchten Substanzen. Wegen der niedrigen Masse des Kohlenstoffatoms und seiner schwachen Kopplung an benachbarte Atome transferiert der Stoßpartner einen relativ hohen Energiebetrag. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen Amirav et al. /8.21-8.23/ für die Streuung von hyperthermischen Xe-Atomen an GaAs- und Ge-Oberflächen. In Referenz /6.48/ wurde dieselbe Winkelabhängigkeit des A-Koeffizienten beobachtet. Sein

relativ zu Graphit hoher absoluter Betrag findet eine Erklärung in der etwa 5mal höheren Masse der Nickelatome und deren starker Kopplung aneinander. So finden die Autoren von /6.48, 1987/, daß etwa 9-10 Nickelatome effektiv am Streuprozeß beteiligt sind. Die Ar/W Daten /6.42/ lassen sich unter der Annahme einer Beteiligung von vier Wolframatomten am Stoßprozeß /6.31/ interpretieren. Nun zum B-Koeffizienten: Er liegt im Rahmen der Meßergebnisse anderer Autoren, ist jedoch relativ hoch. Dies erklärt sich aus dem insgesamt hohen Impulstransfer in das Festkörpersubstrat. Der thermische Anteil liefert deshalb einen relativ höheren Beitrag zum Gesamtimpuls. Ähnlich kann die Abnahme des Energieakkommodationskoeffizienten beim Übergang von (6.6) nach (6.7) verstanden werden. Aus Abbildung 6.3.6 wird sofort klar, daß unter beiden Bedingungen etwa der gleiche thermische Betrag vom Phononenbad an das Streuteilchen transferiert wird. Aber wie Abbildung 6.3.7 zeigt, kommt der Hauptbeitrag der Gesamtenergie aus der temperaturabhängigen Parallelkomponente des Impulses. Somit wird die relative Änderung der Gesamtenergie mit der Oberflächentemperatur erheblich kleiner.

7. Messungen an der Diamantoberfläche

7.1 Winkelverteilungen

In einem ersten Schritt wurden die Winkelverteilungen für die Streuung an der Diamantoberfläche gemessen (Abb. 7.1). Wegen der in Kapitel 3 erwähnten Inversionsasymmetrie der Oberfläche ergeben sich etwas unterschiedliche Winkelverteilungen abhängig von der Richtung, aus der der Molekularstrahl

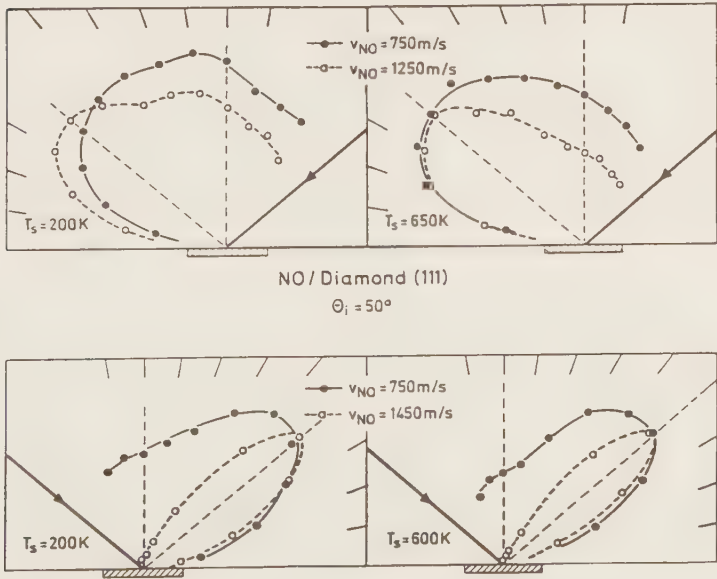


Abb. 7.1: Winkelverteilungen für hoch- und niederenergetische NO-Moleküle nach der Streuung an einer Diamantoberfläche. Die Winkelverteilungen im unteren Teilbild wurden durch Drehen der Oberfläche um 180° um die Oberflächennormale erhalten. Für je zwei Oberflächentemperaturen bei ansonsten konstanten Bedingungen wurden die Winkelverteilungen ermittelt. Referenz /7.16/.

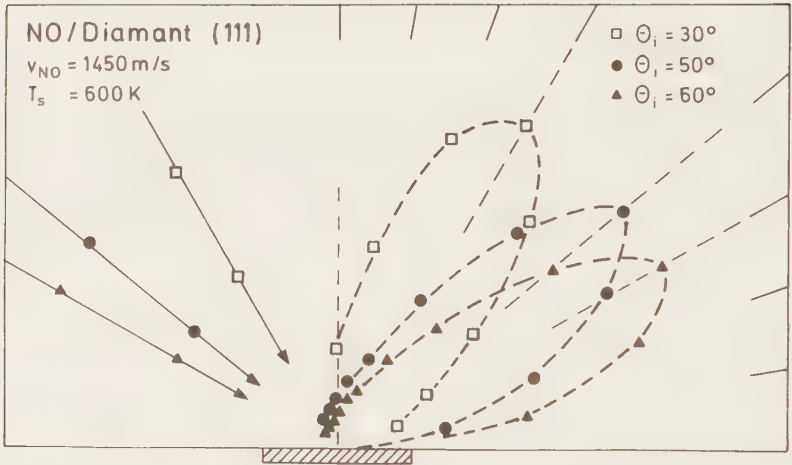


Abb. 7.2: Winkelverteilungen von hochenergetischen (0.3 eV) NO-Molekülen für verschiedene Einfallswinkel. Referenz /7.16/.

auf die Oberfläche trifft. Der Kristall war nun gerade so in der UHV-Kammer montiert, daß der Stickstoffmonoxidstrahl wie in Abbildung 3.2 gezeigt an der Oberfläche gestreut wurde. Die raue Seite der Oberfläche - das entspricht einer Einfallrichtung, wie sie der untere Pfeil im unteren Teilbild von Abb. 3.2 anzeigt, ergibt relativ breitere Winkelverteilungen mit einem stärkeren diffusen Anteil. Vermutlich bewirkt die Streuung an der Sesselfröhenlehne der korrigierten Oberfläche die Aufweitung der Keulen. Für beide Richtungen ändert sich die Keulenbreite nur relativ wenig beim Übergang von der 200 K- zur 600 K-Streuung. Dies bedeutet, daß nur wenige Moleküle einen konventionellen Trapping-Desorption-Prozeß durchlaufen. Bei der Graphitstreuung jedenfalls erfolgt beim gleichen Temperaturwechsel die Abnahme des diffusen Anteils wesentlich rascher. Andererseits ist jedoch das Wechselwirkungspotential der NO/Diamant-Streuung etwa um einen Faktor 5 niedriger als das der NO/Graphit-Streuung /7.1/, was eine sinnvolle Erklärung für den niedrigen Anteil der getrappten Moleküle bei der NO/Diamantstreuung ergibt. Die Breite der Winkelverteilungen ist deshalb

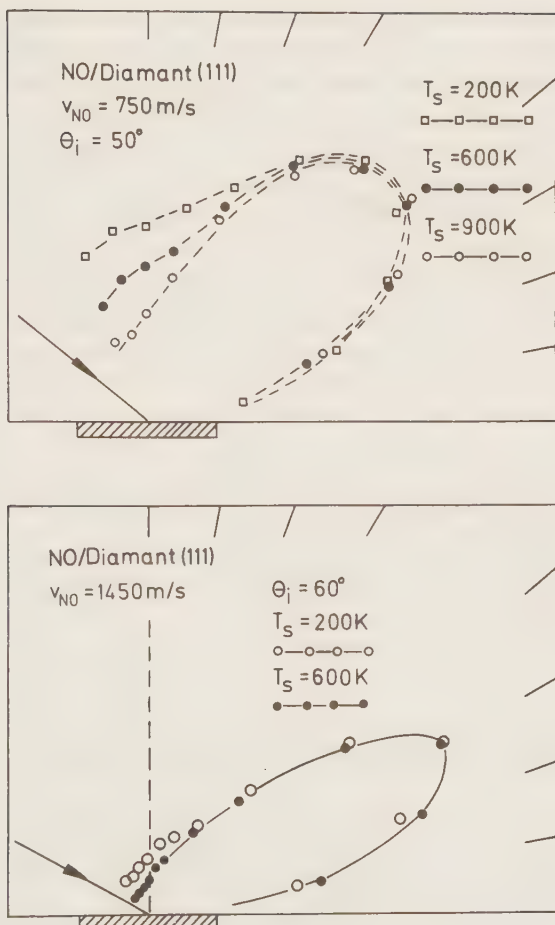


Abb. 7.3: Oberes Teilbild: Streuung von niederenergetischen NO-Molekülen (0.08 eV) an der rauen Diamantoberfläche in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur.

Unteres Teilbild: Streuung von hochenergetischen NO-Molekülen (0.3 eV) an der glatten Diamantoberfläche. Referenz /7.16/.

hauptsächlich durch die Korrugation der Oberfläche gegeben. Die Temperaturverbreiterung, wie sie bei den Graphitverteilungen beobachtet werden kann, spielt nur eine untergeordnete Rolle. Man beobachtet diesen Effekt besonders einfach beim Übergang vom unteren zum oberen Teilbild in Abbildung 7.1: Mit zunehmender Korrugation werden die Winkelverteilungen breiter. Die Maxima der direkt elastisch gestreuten Teilchen weisen bei der Streuung an der glatten Oberflächenseite exakt in die spekulare Richtung, wie Abb. 7.2 im hochenergetischen Fall zeigt. In Abbildung 7.3 oberes Teilbild und Abbildung 7.1 ist zu sehen, daß dies auch für die hoch- und niederenergetische Streuung an der rauhen Seite zutrifft, obwohl die Korrugation eine leichte Verschiebung in die supraspekulare Richtung bewirkt. Die Abnahme der Keulenbreite mit zunehmender Geschwindigkeit der Streuteilchen kann kinematisch mit Gleichung (6.3) aus Kapitel 6 erklärt werden. Danach sollte bei konstantem Impulstransfer bei doppelter Eingangsgeschwindigkeit die Keulenbreite etwa halb so groß werden. Dies wird beispielsweise im rechten unteren Teilbild beobachtet. Unterstützung findet diese Argumentation aus den Resultaten von Geschwindigkeitsmessungen, die darauf hinweisen, daß unter allen experimentellen Bedingungen (d.h. bei Einfallswinkeln von 30 - 60 Grad und Oberflächentemperaturen von 200 K - 700 K) die direkt-inelastisch gestreuten Teilchen keinen Impuls an den Festkörper transferieren (wohl aber in die Rotation) /7.2/. Ein zweiter ebenso wichtiger Grund für die Verringerung der Keulenbreite mit zunehmender Strahlgeschwindigkeit könnte in der Abnahme von Quasitrapping-Prozessen liegen /8.40/.

Analysiert man Abbildung 7.3, so findet man unabhängig von der Temperatur und der Oberflächenseite zeigen die Keulenmaxima konstant in spekulare Richtung. Dieses wenig Überraschende Resultat kann mit Hilfe des 1-parametrischen Hard-Cube-Modells nach Gleichung (6.1) verstanden werden. Man kann auch das allgemeinere 1-parametrische Hard-Cube-Modell, das für den Gesamtenergietransfer gültig ist, anwenden. Das ändert aber nichts an der nachfolgenden Argumentation. Die Schallgeschwindigkeit im Diamanten ist mit 35 000 m/s etwa eine Größenordnung höher als bei den meisten anderen bisher experimentell untersuchten Substanzen, bsp. dem W, insbesondere aber auch dem Graphit. Da die Schallausbreitungsgeschwindigkeit jedoch die maßgebliche Größe für die Kopplung der Substratatome aneinander ist, kann eine etwa um 2-3 Größenordnungen höhere effektive Wechselwirkungsmasse erwartet wer-

den. Die Anzahl der am Wechselwirkungsprozeß beteiligten Kohlenstoffatome wird nämlich proportional dem in der Wechselwirkungszeit vom Schall erfaßten Volumen sein. Verfolgt man diese Annahme weiter, so findet man für den Koeffizienten α_s aus Gleichung (6.1):

$$\lim_{\mu \rightarrow 0} \alpha_s = 0 \quad ; \quad \mu \rightarrow 0 \quad \Leftrightarrow \quad m_{\text{eff Dia}} \sim 100 m_{\text{eff Graphit}}$$

Mit der physikalischen Konsequenz, daß die durch die Temperaturerhöhung hervorgerufene Drehung der Winkelverteilungen verschwindet. Gleichzeitig ergibt sich für den Koeffizienten α_g aus Gleichung (6.1):

$$\lim_{\mu \rightarrow 0} \alpha_g = 1$$

Und dies erklärt das experimentell gefundene elastische Streuverhalten der spekulär gestreuten Teilchen. Die Annahme einer sehr hohen effektiven Wechselwirkungsmasse erklärt also zwei experimentelle Beobachtungen gleichzeitig.

7.2 Rotationstemperaturen

Das Verhalten des Rotationsfreiheitsgrades konnte bei niedrigen Eingangsenergien (bis 0.08 eV) durch Rotationstemperaturen charakterisiert werden. Wie die Abbildungen 7.4 - 7.8 zeigen, waren die Rotationszustände in diesem Bereich überwiegend nach Boltzmann verteilt. Abbildung 7.4 zeigt die Rotationstemperaturen niederenergetischer NO-Moleküle, die in spekulärer Richtung gestreut werden. Im Vergleich zur Streuung an der Graphitoberfläche liegen die Rotationstemperaturen durchschnittlich um ca. 40 K höher (Abb. 7.5).

Bei niedrigen Substrattemperaturen akkomodieren die Moleküle an die Oberfläche. Bei hohen Temperaturen erreicht die Rotationstemperatur ihren Sättigungswert. Zustandsspezifische Geschwindigkeitsmessungen ergeben, daß sich die Rotationstemperatur aus zwei Beiträgen zusammensetzt: Einem Teil, der von langsamen spekulär gestreuten Teilchen herrührt, und einem Teil, der von schnellen direkt inelastisch gestreuten Molekülen stammt. Die

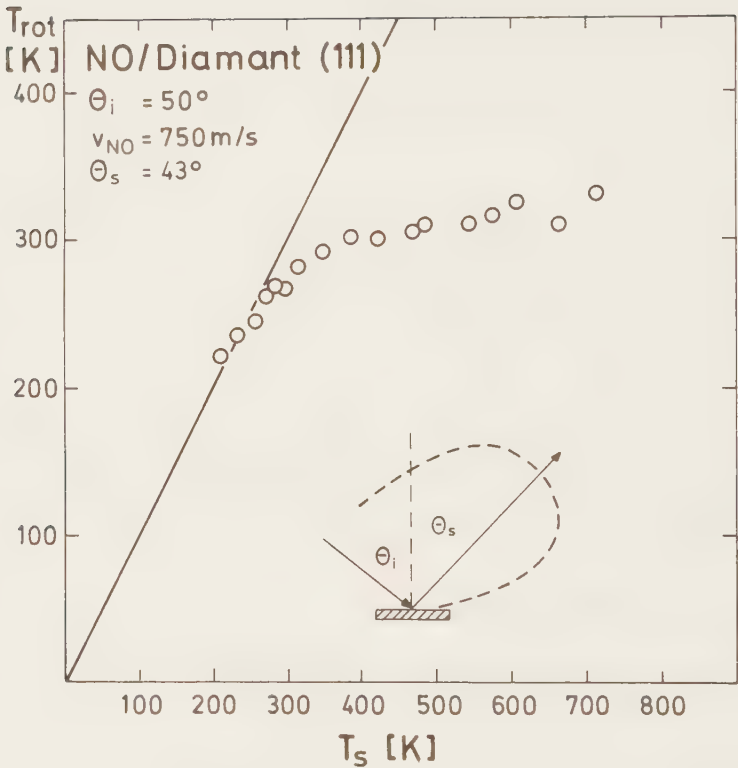


Abb. 7.4: Meßwerte für die Rotationstemperatur von an einer Diamantoberfläche gestreuten NO-Molekülen in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur bei einer festen Eingangsenergie und festgehaltenem Streu- und Eingangswinkel. Die durchgezogene Linie kennzeichnet eine völlige Anpassung des Rotationsfreiheitsgrades an die Temperatur der Oberfläche. Im Teilbild ist die Position des abfragenden Laserstrahls innerhalb der Winkelverteilung eingetragen.

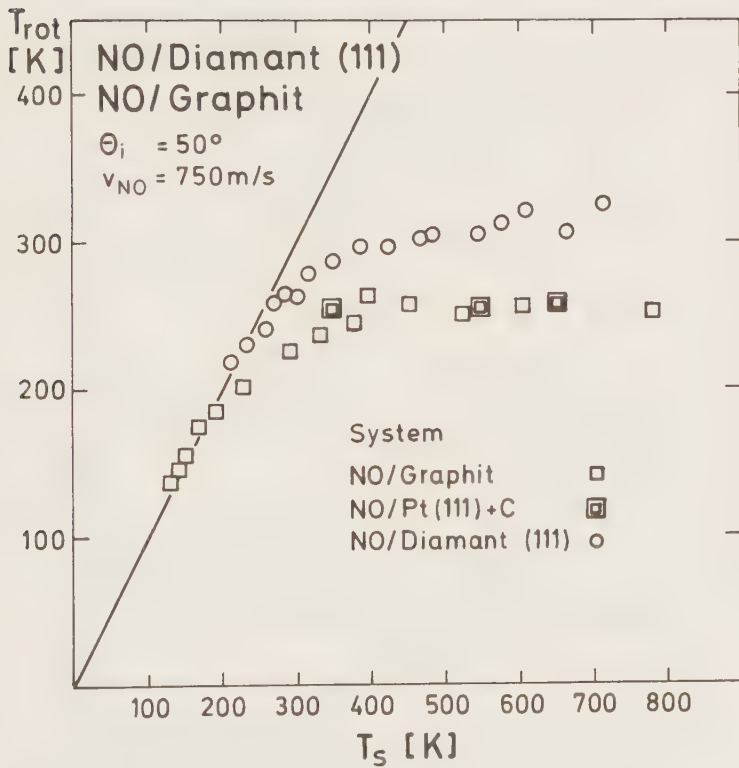


Abb. 7.5: Vergleichende Darstellung für die Rotationstemperatur von an Diamant, Graphit /7.4/ und graphitisiertem Platin /7.3/ gestreuten NO-Molekülen in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur bei festem Eingangswinkel und gleicher Eingangsenergie. Meßwerte, die auf der durchgezogenen Geraden liegen, entsprechen einer vollkommenen Akkommodation des Rotationsfreiheitsgrades an die Oberflächentemperatur.

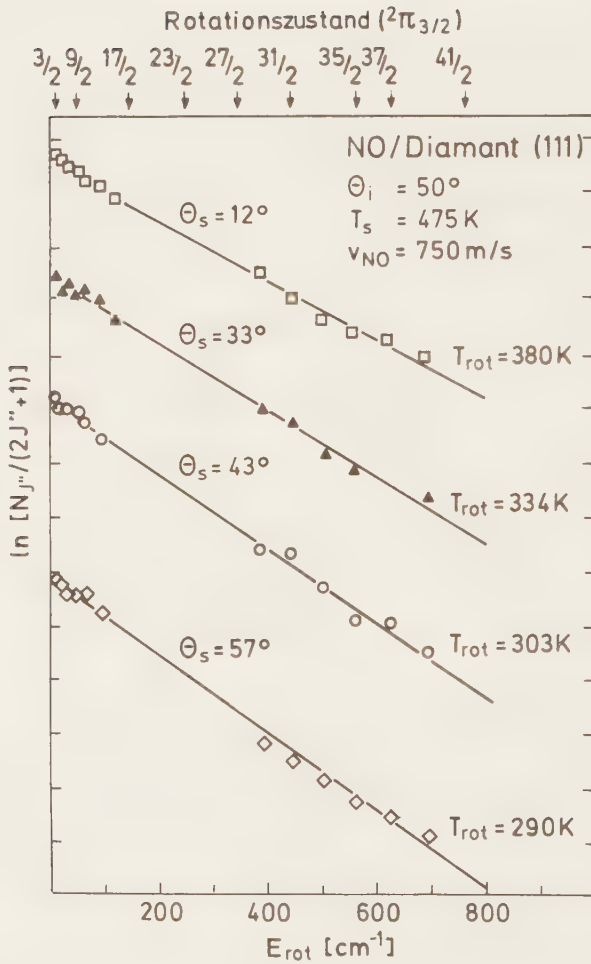


Abb. 7.6: Winkelaufgelöste Besetzungsdichteverteilung niederenergetischer NO-Moleküle (0.08 eV) nach der Streuung an einer Diamantoberfläche. Die in die semilogarithmische Darstellung eingetragenen Geraden gehören zu Boltzmann-Verteilungen der angegebenen Rotationstemperatur.

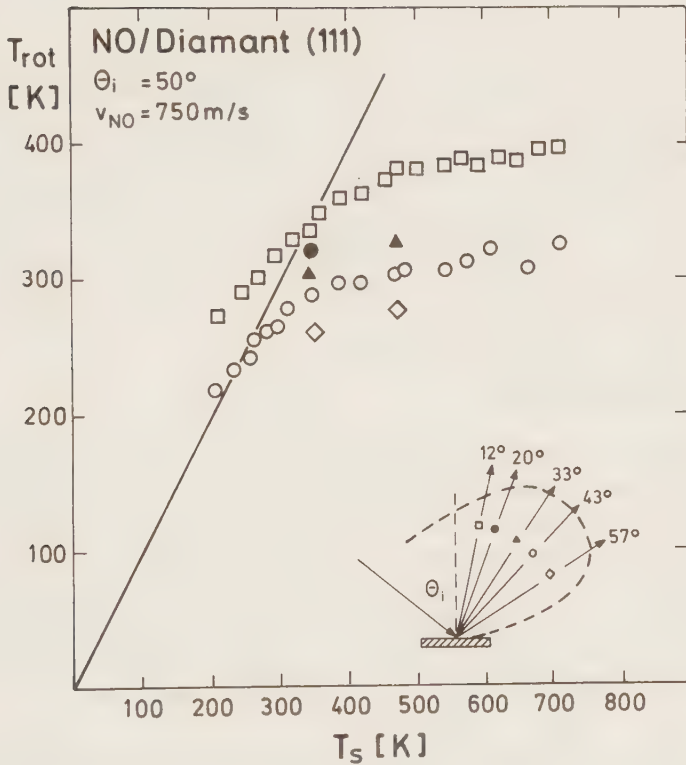


Abb. 7.7: Winkelaufgelöste Rotationstemperaturen als Funktion der Oberflächentemperatur für an Diamant gestreute NO-Moleküle. Das Teilbild zeigt die jeweilige Position des Laserfokus innerhalb der Streuverteilung an. Die Gerade entspricht einer Anpassung der Rotationstemperatur an die Oberflächentemperatur. Eingangswinkel und Eingangsgeschwindigkeit wurden festgehalten.

Rotationstemperaturen beider Anteile bleiben über das gesamte Temperaturintervall konstant, lediglich das Mischungsverhältnis ändert sich [7.2].

Die beim Diamanten gegenüber dem Graphit höhere Rotationsanregung ist nach den theoretischen Untersuchungen von Polanyi, Wolf, Tanako, Sugano, Bowman und Park (siehe Kapitel 8) an starren glatten und korrigierten Oberflächen zu erwarten. Insbesondere können nach den Resultaten der Arbeiten von Polanyi und Wolf und Bowman und Park Quasitrappingprozesse an der hochkorrigierten Diamantoberfläche auftreten. Dies könnte insbesondere den langsamen Teil in den Geschwindigkeitsverteilungen erklären, zudem die Zunahme der Rotationstemperatur in Oberflächennormalenrichtung (Abb. 7.6 und 7.7). Das Sättigungsverhalten der Rotationstemperatur wurde, abgesehen vom Graphit /7.5/, auch für die Systeme HF/LiF /7.6, 7.7/, NO/Ru /8.67/, NH_3/NH_3 , gesättigtem W(100) /7.8-7.11/, NO/Ag /7.12/, J_2/LiF /7.13/ und NO/GeO /8.60/ beobachtet.

7.3 Rotationsregenbögen

Erhöht man die kinetische Eingangsenergie der Teilchen, so läßt sich eine Zunahme der Rotationstemperatur beobachten (Abb. 7.8). Der Temperaturzuwachs beträgt, wie im Falle des Graphits für Moleküle, im Grundzustand und im ersten Vibrationsniveau /7.14/ 100 K. Bei der Streuung von Stickstoffmonoxid an graphitierten Platinoberflächen betrug die Temperaturzunahme ebenfalls etwa 100 K /7.3/. Eine Interpretation konnte von Flytzanis /6.2/ gegeben werden. Die höhere kinetische Energie der Moleküle bewirkt einen effizienteren Transfer von Translationsenergie in Rotationsenergie.

Dies war der Fall für diffus gestreute Teilchen. Folgt man dem Verlauf der Rotationstemperatur zur Richtung des spekulär gestreuten Teils der Moleküle, so lassen sich die hohen Rotationszustände nicht länger durch Boltzmann-Verteilungen charakterisieren (Abb. 7.9). Man bezeichnet dieses Phänomen, das auch schon bei der Streuung hochenergetischer ($E > 0.2$ eV) NO-Moleküle an Silber- und Germaniumoxidoberflächen beobachtet wurde /7.15 - 7.18, 8.60/ als Rotationsregenbogen. Im Theorieteil dieser Arbeit, dem 8. Kapitel, werden mehrere Modelle dazu vorgestellt. Der wesentliche physikalische Grund für das Auftreten der Rotationsregenbögen liegt in der Orientierungsabhängigkeit der Rotationsanregungswahrscheinlichkeit. Steht die Molekülachse beim Stoß senkrecht zur Oberfläche, oder verläuft sie parallel dazu, so kann kein äußeres Drehmoment auf das Molekül einwirken

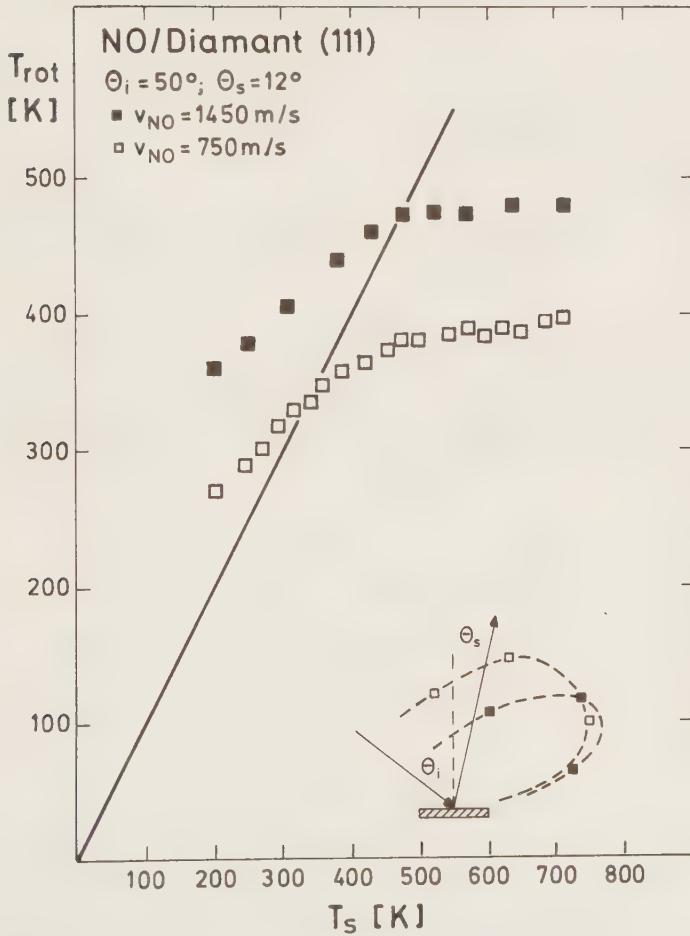


Abb. 7.8: Abhängigkeit der Rotationstemperatur von der Eingangsenergie für an Diamant gestreute NO-Moleküle. Die Streugeometrie wird im Teilbild erläutert. Gezeigt wird die Rotationstemperatur der Moleküle nach der Oberflächenwechselwirkung als Funktion der Oberflächentemperatur.

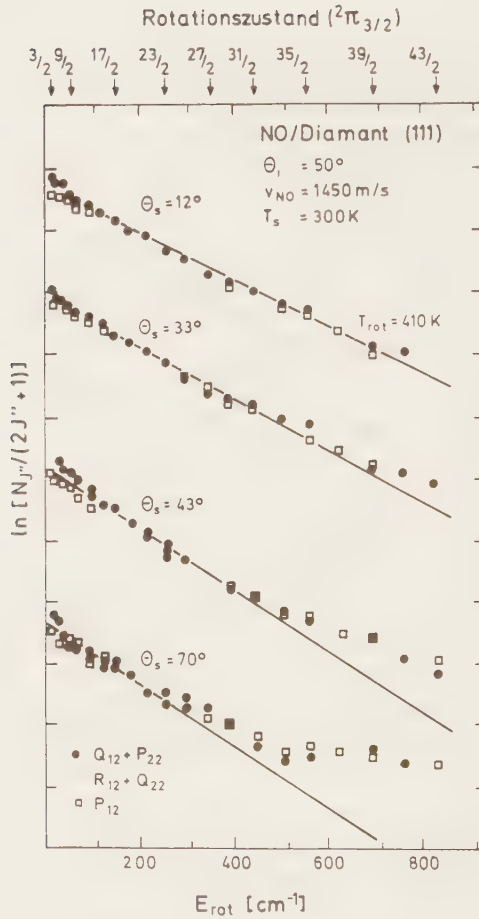


Abb. 7.9: Winkelaufgelöste Besetzungsdichteverteilungen hochenergetischer (0.3 eV) NO-Moleküle nach der Streuung an einer Diamantoberfläche. Die semilogarithmische Darstellung zeigt die Zustandsdichte als Funktion der inneren Energie bzw. des Rotationsniveaus des Moleküls. Die Eingangsparameter des Molekularstrahls sowie die Oberflächentemperatur wurden bei der Winkelvariation konstant gehalten.

und es rotatorisch anregen. Die maximale Rotationsanregung erfolgt für eine Orientierung, die zwischen diesen beiden Maxima liegt.

Theoretische Untersuchungen an korrigierten Substraten zeigen, daß diese Argumentation auch für rauhe Oberflächen ihre Gültigkeit beibehält (siehe Kap. 8). Insbesondere werden für korrigierte starre Oberflächen - als solche sollte sich die Diamantoberfläche beschreiben lassen - im hier relevanten Energiebereich (0.3 eV) bei einem Einfallswinkel von 50° in spekularer Richtung Rotationsregenbögen vorhergesagt /8.38-8.41/; /8.34, 8.35/; /8.27, 8.28/.

In den Abbildungen 7.10 und 7.11 sind noch für die beiden Feinstruktur-niveaus $\Pi_{1/2}$ und $\Pi_{3/2}$ des NO-Moleküls Rotationsregenbögen dargestellt. Die Besetzungsdichte ist für beide Niveaus für entsprechende Rotationszustände gleich hoch. Deshalb kann die Rotationstemperatur aus der Zustandsverteilung eines Feinstrukturniveaus bestimmt werden.

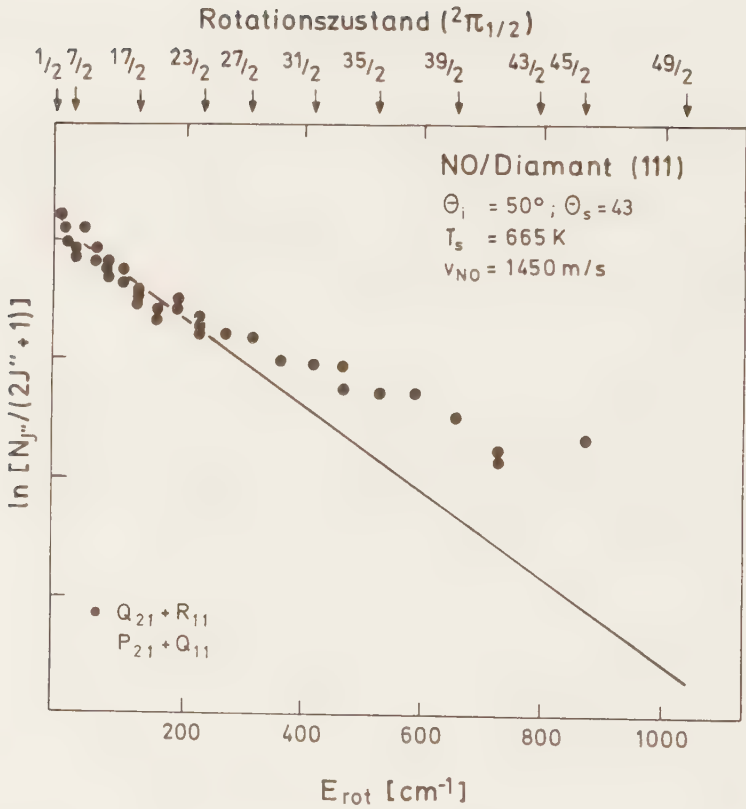


Abb.7.10: Besetzungsdichteverteilung hochenergetischer (0.3 eV) NO-Moleküle nach der Streuung an einer Diamantoberfläche in Richtung des Maximums der spekularen Winkelverteilung. In der semilogarithmischen Darstellung ist die Zustandsverteilung in Abhängigkeit vom Rotationsniveau bzw. der internen Rotationsenergie des Moleküls aufgetragen. Folgt die Besetzungsdichte der eingetragenen Geraden, so läßt sie sich durch eine Boltzmannverteilung charakterisieren.

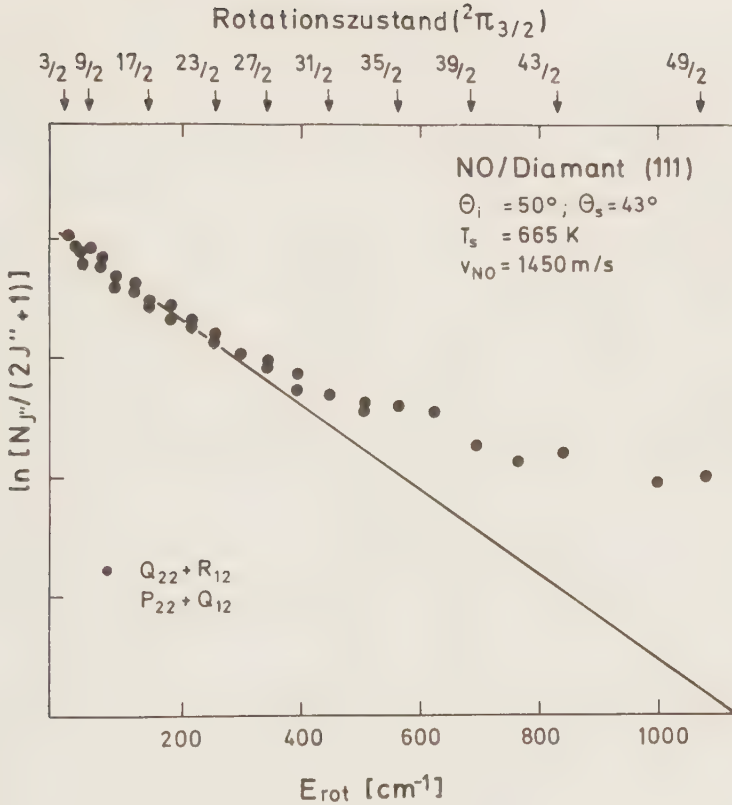


Abb.7.11: Semilogarithmische Darstellung der Besetzungsdichteverteilung hochenergetischer (0.3 eV) NO-Moleküle nach der Streuung an einer Diamantoberfläche in Richtung des Maximums der spekularen Winkelverteilung als Funktion des Rotationsniveaus bzw. der inneren Energie des Moleküls. Im Gegensatz zu Abb. 7.10 wird hier die Verteilung der Rotationszustände des $\pi_{3/2}$ -Feinstruktur-niveaus gezeigt. Die übrigen Bedingungen sind in beiden Darstellungen identisch.

8. Theorie

8.1 Zusammenfassung des Theorieabschnittes

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die wichtigsten theoretischen Resultate und Methoden zur Behandlung der Streuung von Molekülen an Oberflächen gegeben. Ausgangspunkt sind dabei die klassischen Trajektorienmodelle. Zuerst wird die Theorie von Nyman und Petterson¹ vorgestellt, weil diese einen direkten Bezug zur vorliegenden Arbeit hat. Entwickelt um 1982 wurde diese klassische Monte-Carlo-Analyse zunächst zur Interpretation von Streudaten des Systems Br₂/Graphit herangezogen und in einem weiteren Schritt auf die Streuung von NO-Molekülen an einer Graphitoberfläche übertragen. Die wesentlichen Ideen dieses Modells gehen auf Arbeiten von Tully et al.² zurück, die seit etwa 1978 kontinuierlich an der Entwicklung einer klassischen mechanischen Streutheorie arbeiten, und die grundlegenden Gleichungen für viele andere klassischen Modelle lieferten. Der Hauptvorteil dieser dreidimensionalen Theorie liegt in der Mitberücksichtigung einer Vielzahl von Parametern, die den Streuprozess beeinflussen können, und dem Einbezug der Oberflächenvibration. Dies geschieht im Formalismus der verallgemeinerten Langevin-Gleichungen (GLE), die die Kopplung einer aus wenigen Atomen bestehenden Primärzone an das restliche Festkörpervolumen vermitteln. Damit erreicht man gleichzeitig eine Beschreibung von Dissipationsprozessen, wie sie beispielsweise von den quantenmechanischen Theorien bisher noch nicht erbracht werden konnte. Der Anwendungsbereich dieses Modells ist keineswegs auf Streuprozesse beschränkt, vielmehr können Trapping-Desorptions- oder Diffusionsprozesse sowie Haftkoeffizienten, Arrheniuskonstanten und eine Vielzahl anderer molekulardynamischer Größen ermittelt werden. Kaum ein anderes Modell gestattet in diesem Umfang die gleichzeitige Interpretation unterschiedlichster experimenteller Resultate.

Polanyi und Wolf (1982)³ untersuchten zunächst an glatten, starren Oberflächen rotationsinelastische Prozesse mit klassischen Trajektorienmethoden, in einer späteren Arbeit übertrugen sie ihre Resultate auf vibrierende Oberflächen. Sie bedienten sich dazu des Tullyschen GLE-Formalismus. Auch Tanaka und Sugano⁴ untersuchen die Streuung von Molekülen an glatten Oberflächen mit einem vereinfachten zweidimensionalen GLE-Modell.

¹ /8.2-8.5/ ² /8.7-8.9/ und /8.14-8.22/ ³ /8.27-8.28/

⁴ /8.34-8.35/

Es wird die Abhängigkeit von Regenbogenstrukturen von der Oberflächen-temperatur behandelt. Den Einfluß der Korrugation auf diese Strukturen untersuchen Wolf et al. (1985).⁵ Aber auch schon mit der einfachst möglichen klassischen Theorie, dem Cube-Modell, lassen sich Regenbogenverteilungen berechnen. Dies zeigen Hurst und Mitarbeiter⁶ (1982). Den ersten Schritt zu einer quantenmechanischen Behandlung des Streuproblems unternehmen Bowman und Park (1982).⁷ Sie untersuchen die Streuung von homonuklearen Molekülen an korrigierten, starren Oberflächen. Dazu behandeln sie die Rotation zunächst vollkommen klassisch, "quantisieren" diese aber durch Gleichsetzen von quantenmechanischem und klassischem Drehimpulsausdruck. Dabei finden sie den durch die Korrugation hervorgerufenen Prozeß des Quasitrappings. DePristo et al. (1983)⁸ erweitern das Tullysche Modell zu einer wirklich quasiklassischen Theorie. Rotation und Vibration werden quantenmechanisch mit der Schrödingergleichung behandelt. Den Anschluß an den Translationsfreiheitsgrad, der durch den GLE-Formalismus beschrieben wird, vermittelt das Ehrenfest Theorem. Auch das Festkörperphononenbad wird semiklassisch behandelt. Dies kann durch Modifikation der effektiven Oberflächentemperatur erreicht werden. Effekte, die durch die Nullpunktsschwingungen der Substratphononen hervorgerufen werden, sind darin eingeschlossen. Angewendet wird dieses Modell beispielsweise auf die Berechnung der Vibrationsdeaktivierungswahrscheinlichkeit des CO₂ Moleküls beim Oberflächenstoß. Rotationsregenbögen sind das Ziel der meisten quantenmechanischen Rechnungen, da diese nur wenig durch die Oberflächentemperatur beeinflußt werden und der Einbezug von Dissipationsprozessen Schwierigkeiten bereitet. So auch das von Barker et al.⁹ (1983). Sie entwickeln die Regenbogenstrukturen aus quantenmechanischen "Closed-Coupled-Channel"-Rechnungen für eine starre Oberfläche. Dabei entwickelt man die Wellenfunktion nach Legendrefunktionen. Das resultierende gekoppelte System von Differentialgleichungen kann dann numerisch integriert werden. Ähnlich verfahren Voges und Schinke (1983).¹⁰ nur berücksichtigen sie in ihrem Wechselwirkungspotential zusätzlich den heteronuklearen Charakter des NO-Moleküls.

Ausgehend von Arbeiten aus dem Bereich der niederenergetischen Helium-Streuung an kalten Oberflächen benutzen Brenig und Mitarbeiter¹¹ unterschiedliche Methoden zur Beschreibung der einzelnen Teilaspekte des Streuvorganges: Semiklassische Verfahren zur Beschreibung des Rotations-

⁵/8.36/ ⁶/8.37/ ⁷/8.38-8.41/ ⁸/8.42-8.46/ ⁹/8.49/

¹⁰/8.50-8.51/ ¹¹/8.54/ und /8.57-8.59/

energietransfers an das Festkörperphononenbad, quantenmechanische zur Interpretation der Regenbögen und statistische semiempirische, um die Rotationskühlung bei der Desorption zu erklären. Mit Hilfe des quantenmechanischen Modells konnte die Abnahme des Energietransfers hochrotierender Zustände an die Festkörpervibration erklärt werden. Eine ganze Reihe von experimentellen Ergebnissen der NO/GeO-Streuung lassen sich damit interpretieren.

Drei weitere quantenstatistische Modelle zur Rotationskühlung desorbierender Teilchen bilden den Schluß des Theoriekapitels. Bowman and Gossage (1983)¹² untersuchen die Desorption physikalisch adsorbierter Teilchen, die sich durch einen R+T-Prozeß von der Oberfläche lösen. Gadzuk et al. (1982)¹³ behandeln chemisorbierte Rotatoren, deren Nullpunktsenergie sich in Translationsenergie umwandelt und damit die Desorption ermöglicht. Die Kühlung erfolgt dann durch Umverteilung der Rotationsenergie auf eine höhere Anzahl von Freiheitsgraden. Bialkowski (1983)¹⁴ schließlich untersucht die Desorption von in einem Precursor-Zustand gebundenen Rotoren. Auch hier kühlen die Moleküle rotatorisch ab wegen der Umverteilung der Rotationsenergie auf mehrere Freiheitsgrade. Allerdings ist die Kühlung in diesem Modell, im Gegensatz zur Gadzukschen Theorie, unabhängig von der Orientierung des Moleküls im gebundenen Zustand.

In diesem Kapitel werden hauptsächlich Theorien referiert, die sich mit der Streuung von Molekülen an Oberflächen unter Berücksichtigung von Multiphononenprozessen befassen. Modelle, die die Streuung leichter, niederenergetischer Atome und Moleküle behandeln, die häufig mit einem 1-Phononen-Prozeß parallel geht, wie beispielsweise die Streuung von He, H₂, HD und D₂, bleiben dabei unberücksichtigt. Solche Wechselwirkungen werden durch exakte quantenmechanische Methoden beschrieben, da Prozesse, an denen nur wenige Phononen beteiligt sind, leicht in die Schrödingergleichung mitintegriert werden können. Einen Überblick über die dabei benutzten Methoden und Verfahren gibt der Review-Artikel von Barker und Auerbach /8.1/.

¹²
/8.66/

¹³
/8.68/

¹⁴
/8.69/

8.2 Das Modell von G. Nyman und J.B.C. Petterson

Es handelt sich um ein klassisches Streumodell /8.2, 8.3/, bei dem das NO-Molekül als starrer Rotator behandelt wird. Der Vibrationsfreiheitsgrad wird nicht mitberücksichtigt. Von der Basalebene der Graphitoberfläche, mit der die NO-Moleküle kollidieren, wird angenommen, daß die lateralen Potentialvariationen vernachlässigbar sind. Da die Abstände zwischen den einzelnen Graphitschichten mit 3.35 Å relativ groß sind, erwartet man vom NO-Molekül hauptsächlich eine Wechselwirkung mit der äußersten Graphitebene. Wechselwirkungen mit anderen Graphitlagen werden in dem Modell nicht mitberücksichtigt. Die äußerste Schicht bewegt sich in einer Dimension in Oberflächennormalenrichtung gegen die lineare Rückstellkraft des übrigen stationären Graphitvolumens. Jedes Atom des NO-Moleküls wechselwirkt mit dem Substrat über ein paarweises 12-6 Lennard-Jones Potential. Das Gesamtpotential ($V(z)$) kann geschrieben werden als die Summe der Stickstoff- (V_N) und Sauerstoffwechselwirkung (V_O) mit der Oberfläche:

$$V(z) = V_N(z) + V_O(z) ;$$

$$\text{mit } V_i(z) = 4e_i \left[(s_i/z_i)^{12} - (s_i/z_i)^6 \right] .$$

$$i=N,O$$

Die Potentialtiefe bzw. die beiden Konstanten e_i und s_i konnten experimentellen Ergebnissen angepaßt werden. Drei Größen wurden mit einer Monte Carlo-Methode ermittelt: Zum einen die Translationsenergie des NO-Moleküls, dann die Drehimpulsorientierung und schließlich die Phase der Graphitoberflächenvibrationen.

Die Startgeschwindigkeit der NO-Partikel wird aus der Geschwindigkeitsverteilung eines Düsenexpansionsstrahls bestimmt, der Anfangsrotationszustand aus einem Boltzmannensemble mit der Temperatur 35 K ausgewählt. Die Richtung des Anfangsdrehimpulsvektors ist rein statistisch. Die Anfangsvibrationsphase der Oberfläche wurde bestimmt durch Selektion einer Zahl t aus dem Intervall $[0, T]$ (mit T als Vibrationsperiode). Die Oberfläche befand sich dann in der Startposition $A \cos \omega t$, wobei A die Amplitude der Vibration und ω deren Kreisfrequenz bedeuten.

In dieser Arbeit wurde die effektive Oberflächenmasse m_s variiert. Die interplanare Kraftkonstante f und die Vibrationsamplitude A wurden dabei so definiert, daß sie unabhängig von der effektiven Masse waren. Die Konstante

f konnte aus experimentellen Messungen bestimmt werden. Die Schwingungsamplitude bestimmte sich aus der thermischen Energie kT eines harmonischen Oszillators. Die Hamiltonfunktion des Gesamtsystems hatte bezüglich sphärischer Polarkoordinaten folgende Gestalt:

$$H = p_{\theta}^2/2\mu R^2 + p_{\psi}^2/(2R^2 \sin^2\theta) + p_z^2/2M + p_h^2/2m_s + V(z,h,\theta)$$

Darin sind p_{θ} , p_{ψ} , p_z und p_h die generalisierten Impulse, μ und M die reduzierte und gesamte NO-Masse, R der feste Kernabstand, h die Oberflächenverschiebung aus der Gleichgewichts-lage, m_s die effektive Oberflächenmasse und $V(z,h,\theta)$ das Gesamtpotential des Systems. $V(z,h,\theta)$ besteht aus den oben gegebenen Lennard-Jones Termen und dem harmonischen Potential der Oberfläche.

Die Hamiltonschen Gleichungen zeigen, daß p_{ψ} eine Konstante der Bewegung ist, und von der Integration ausgeschlossen werden darf. Die Trajektorien beginnen und enden in einer Entfernung von 13 Å von der Oberflächengleichgewichtsposition, wo der Energieaustausch zwischen Oberfläche und Molekül vernachlässigbar ist. Moleküle, die nach 0.3 ps diese Entfernung nicht wieder erreicht hatten, wurden als eingefangen betrachtet und von den weiteren Überlegungen ausgenommen. Der Streuwinkel nach der Kollision bestimmte sich aus der als erhalten angenommenen Parallelkomponente der Geschwindigkeit und der Endgeschwindigkeit vertikal zur Oberfläche.

Die Berechnungen ergeben, daß die häufigste Wechselwirkung zwischen dem NO-Molekül und dem Kohlenstoffs substratatom ein Doppelstoß ist. Allgemein werden die Breiten der Winkelverteilungen und deren Peakposition noch am besten mit einer effektiven Wechselwirkungsmasse von $m_s = 18$ amu wiedergegeben. Die Breite der gerechneten Winkelverteilungen ist aber nur etwa halb so groß, wie die der experimentell gemessenen. Auch kann die Struktur der theoretischen Kurven experimentell nicht bestätigt werden. Rotationsenergieverteilungen können bestimmt werden. Sie ergeben bei niedrigen Rotationszuständen eine Boltzmannverteilung und ab etwa 350 1/cm, also bei hohen Rotationszuständen, Regenbogenstrukturen. Die experimentell gefundene Rotationssättigungstemperatur wird auch durch die theoretischen Rechnungen bestätigt.

Mit demselben Oberflächenmodell wie für die NO-Streuung ließen sich die Winkelverteilungen der Br₂-Streuung reproduzieren /8.3-8.4/. Der Hauptunterschied besteht darin, daß bei der Br₂-Streuung auch der Rotationsfreiheitsgrad vernachlässigt wurde. Die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment konnte unter der Annahme von fünf effektiv an der Oberflächenwechselwirkung beteiligten Kohlenstoffatomen erzielt werden. Der reduzierte Wert für NO geht wahrscheinlich auf seine geringere Masse und Größe zurück. Andererseits ist die Annahme von der Erhaltung der Parallelkomponente des Molekülimpulses mit den experimentellen Beobachtungen nicht in Übereinstimmung. Die Debye-Temperatur für Gitterschwingungen senkrecht zu den Basalebenen liegt nach /8.6/ mit 600 K etwa einen Faktor 3 unterhalb der Temperatur, die sich aus der von Nyman und Holmlid angenommenen Phononengrenzfrequenz ergibt. Die Annahme von Einphononenprozessen erscheint daher wenig sinnvoll, vielmehr wird man einen Vielphononenprozeß, bei dem mehrere Oberflächenphononen senkrecht zur Substratfläche anschwingen, erwarten.

8.3 Der Formalismus der generalisierten Langevin-Gleichungen

Das aufwendigste klassische Modell zur Behandlung molekulardynamischer Vorgänge ist sicherlich das von Tully et al. entwickelte. Ein leicht verständlicher Überblick wird in Referenz /8.7/ gegeben.

Bei der Behandlung von Streuproblemen ist das Wechselwirkungspotential zwischen Substrat und Gasteilchen von grundsätzlicher Bedeutung. In dem stochastischen Trajektorienmodell Tully's hat es folgende Form /8.8/:

$$V = \sum_i V_i(\vec{r}_N, \vec{r}_O, \vec{r}_i) + \frac{C}{(z-z_O)^9} - \frac{D+E \cos^2 \theta_s}{(z-z_O)^3} + V_{NO}(|\vec{r}_N - \vec{r}_O|).$$

Dabei sind $\vec{r}_N$ und $\vec{r}_O$ die Koordinaten des Stickstoff- bzw. Sauerstoffatoms, $\vec{r}_i$ die Koordinate des i-ten Substratatoms, z die Entfernung des Molekülschwerpunktes von der Oberflächeebene, θ_s der Winkel zwischen Molekülachse und der Oberflächennormalen. Bei $\theta_s = 0$ zeigt das Stickstoffende zur Oberfläche. Der erste Term beschreibt die gerichtete chemische

Wechselwirkung zwischen dem NO-Molekül und der Streufläche. Er enthält die exponentielle Abstoßung des Sauerstoffatoms und zur Beschreibung des Stickstoffverhaltens ein Morsepotential, das von der Orientierung des Moleküls abhängt und die höhere Bindungsenergie des N-Atoms im Wechselwirkungsfeld einer Metalloberfläche mitberücksichtigt. Dies beruht auf der experimentellen Beobachtung, daß das NO-Molekül bevorzugt mit dem Stickstoffende zur Oberfläche beispielsweise an einer Pt-Matrix adsorbiert. Für das Gesamtpotential wird im ersten Term die Wechselwirkung mit den vierzehn nächsten Nachbaratomen durch Summation mit einbezogen. Die Addition wird über die vier aktiven Atome und über die zehn nächsten umgebenden Oberflächenatome durchgeführt, von letzteren wird angenommen, daß sie während der Kollision fixiert bleiben.

Der zweite und dritte Term haben die Form eines van-der-Waals Potentials /8.9/. Dabei gibt der zweite Term die lateral glatte kurzreichweitige Abstoßung des Moleküls von der Oberfläche durch die Wechselwirkung mit den Leitungselektronen wieder. Die Konstante C wird so gewählt, daß die Bindungsenergie des Moleküls an die Oberfläche reproduziert wird. Der Ursprung des attraktiven Potentials relativ zu den Substratatomten wird durch z_0 festgelegt. Durch geeignete Wahl kann damit die Oberflächenkorrugation simuliert werden. Die relativ langreichweitige dispersionsartige Anziehung des dritten Terms rührt von fluktuierenden Bilddipol-Dipol Wechselwirkungen zwischen dem diatomaren Molekül und der Metalloberfläche her. Seine Form läßt sich mit Hilfe des Drude-Modells berechnen. Dieses Modell liefert auch die Konstanten D und E, die hauptsächlich durch die molekulare Polarisierbarkeit bestimmt werden.

Der letzte Term beschreibt das NO-Molekül durch ein Morse-Potential. Daher wird in diesem Modell das Molekül nicht von vornherein als starrer Rotator aufgefaßt.

Charakteristische Gesichtspunkte des Wechselwirkungspotentials sind:

- (1) Die Bindungsenergie des NO-Moleküls bsp. an Pt- oder Ag-Oberflächen ergibt sich etwa 30 % niedriger als experimentell bestimmt.

- (2) Im thermischen Gleichgewicht wird das N-Ende des Moleküls an die Pt-Oberfläche gebunden.
- (3) Die Biege- und Streckschwingungsfrequenzen von NO auf Pt werden mit etwa 10 % Genauigkeit im Vergleich zu experimentellen Werten wiedergegeben. Für eine Silberfläche liegen dazu keine Werte vor. Sie können jedoch aus den Pt-Daten abgeschätzt werden.

Insgesamt zeigen die Punkte (1)-(3), daß sich nach dem oben angegebenen Verfahren mit 12 -Parametern ein realistisches Wechselwirkungspotential für Metalloberflächen konstruieren läßt.

Basierend auf den Ideen von Mori /8.10/ und Kubo /8.11/ wurde von Adelman und Doll /8.12/ erstmals der Formalismus der generalisierten Langevin-Gleichungen (GLE) auf das Gas-Oberflächenwechselwirkungsproblem angewendet. Dieser Ansatz erlaubt das Einbeziehen eines kleinen Bereiches von etwa ein bis zehn Substratatomten, die direkt am Wechselwirkungsprozeß beteiligt sind, und das primäre Gitter bilden. (Für die meisten Rechnungen genügt eine Beschränkung auf vier Primäratome.) Die Bewegungen der Gitteratome und der Gaspartikel, die über das Wechselwirkungspotential miteinander verknüpft sind, werden simultan durch Integration der klassischen Bewegungsgleichungen verfolgt. Die Anfangsbedingungen der Bewegungen werden dabei aus einem Ensemble von möglichen, experimentell vorherbestimmten Werten stochastisch ausgewählt.

Der Einfluß der übrigen Volumenatome oder sekundären Gitteratome auf den Wechselwirkungsprozeß kann durch zwei zusätzliche Terme erfaßt werden. Der erste, eine generalisierte Reibung, beschreibt die Dissipation von Energie von der Primär- in die Sekundärzone. Der zweite Term, eine fluktuierende Zufallskraft, liefert die Energie, die die Atome der Primärzone durch die thermische Vibration der Atome der Sekundärzone erhalten. Beide Terme sind durch das Fluktuations-Dissipationstheorem miteinander verknüpft, um das lokale Temperaturgleichgewicht zu erhalten. Aus dem Phononenspektrum der Oberfläche bzw. der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion der Oberflächenatome lassen sich im Prinzip die Beiträge der Reibungs- bzw. fluktuierenden Kraft so bestimmen, daß der Energieaustausch und die thermische Bewegung des Gitters reproduziert werden. Um die Zahl der Parameter, die das Phononenspektrum der Oberfläche beschreiben,

einzuschränken, macht man dazu von der Annahme eines harmonischen Festkörpers Gebrauch.

Mit dem oben konstruierten Wechselwirkungspotential ergeben sich die folgenden Bewegungsgleichungen:

$$\begin{aligned}
 \ddot{\vec{x}}(t) &= F_R [\vec{x}(t), \vec{y}(t), \vec{z}^0] \\
 (8.1) \quad \ddot{\vec{y}}(t) &= -\Omega_P^2 \vec{y}(t) - \Omega_{PQ}^2 \vec{z}(t) + F_P [\vec{x}(t), \vec{y}(t), \vec{z}^0] \\
 \ddot{\vec{z}}(t) &= -\Omega_{QP}^2 \vec{y}(t) - \Omega_Q^2 \vec{z}(t)
 \end{aligned}$$

Mit $\vec{x}$: Koordinaten des Streuteilchens
 $\vec{y}$: Koordinaten der Atome der primären Zone
 $\vec{z}$: Koordinaten der Atome der sekundären Zone.
 $\vec{z}^0$: Gleichgewichtsposition der Atome der sekundären Zone

F_R stellt dabei die Kraft auf das Streuteilchen und F_P die Kraft auf die Oberfläche dar. Sie ergeben sich direkt durch Differentiation aus dem Wechselwirkungspotential. Die Matrizen Ω enthalten die massengewichteten Kraftkonstanten des harmonischen Gitters. Die Matrix Ω_P besteht dabei aus den Konstanten der Wechselwirkung der Atome der Primärzone, Ω_Q analog aus denen der Sekundärzone und Ω_{PQ} beschreibt schließlich die Ankopplung der Primär- an die Sekundärzone. Das System (8.1) läßt sich in ein numerisch integrierbares System (8.2) umwandeln /8.13/, falls man annimmt, daß sich die Kopplung der Primär- an die Sekundärzone durch die Autokorrelationsfunktion (8.2e) eines Brownschen harmonischen Oszillators darstellen läßt.

$$\begin{aligned}
 (8.2a) \quad \ddot{\vec{x}}(t) &= F_R [\vec{x}(t), \vec{y}(t), \vec{z}^0] \\
 (8.2b) \quad \ddot{\vec{y}}(t) &= -\Omega_P^2 \vec{y}(t) + \Delta_O^{1/2} \omega_O \vec{s}(t) + F_P [\vec{x}(t), \vec{y}(t), \vec{z}^0] \\
 (8.2c) \quad \ddot{\vec{s}}(t) &= \Delta_O^{1/2} \omega_O \vec{y}(t) - \omega_O^2 \vec{s}(t) - \gamma \dot{\vec{s}}(t) + \xi(t) \\
 (8.2d) \quad \langle \xi(0) \xi^+(t) \rangle &= 2 k_B T \gamma \delta(t) \\
 (8.2e) \quad \Delta(t) &= \Delta_O \exp(-(1/2)\gamma t) [\cos(\omega_1 t) + (1/2)(\gamma/\omega_1) \sin(\omega_1 t)] \\
 (8.2f) \quad \omega_O^2 &= \omega_1^2 + \gamma^2/4.
 \end{aligned}$$

Man kann dann erstens zeigen, daß das System (8.2) zusammen mit der Bewegungsgleichung des Brownschen Oszillators eine Lösung von (8.1) ist, und zweitens können die Parameter Δ_0 und γ des Brownschen Oszillators aus dem Phononenspektrum abgeleitet werden. Die Integration von (8.1) ergibt, daß $\xi(t)$ als fluktuierende Kraft aufgefaßt werden kann, deren Autokorrelationsfunktion - Gleichung (8.2d) - das Fluktuations-Dissipationstheorem erfüllt. Da das Substrat als harmonisch behandelt wird, handelt es sich um eine Gaußsche Zufallskraft mit weißem Spektrum. Die Integration von (8.1) gelingt letztlich durch Einführung von effektiven Teilchen, den von Tully so genannten "Ghost"-Partikeln, mit den Koordinaten $\vec{s}(t)$. Die einzigen Parameter Ω_p , Δ_0 , ω_0 und γ , die in dem System von gekoppelten partiellen Differentialgleichungen (8.2) verbleiben, lassen sich für fcc und bcc Kristallstrukturen aus der Debye-Frequenz für die Oberflächenphononen und der Debye-Frequenz der Volumenphononen bestimmen. Im Gleichungssystem (8.2) sorgt die Zufallskraft $\xi(t)$ aus Gleichung (8.2c) für den thermischen Energiefluß der Volumenatome in die Primärzone. Das generalisierte Reibungsglied $\Delta_0^{1/2} \omega_0 s(t)$ beschreibt die Energiedissipation in umgekehrter Richtung. Das thermische Gleichgewicht sichert Gleichung (8.2d): Das Fluktuations-Dissipationstheorem.

Die molekulardynamische Methode wurde auf eine Vielzahl von Streuproblemen angewendet, im folgenden werden diese kurz referiert. In Referenz /8.7/ wird die Streuung von NO an Ag(111) und Pt(111) Oberflächen untersucht. Es kann gezeigt werden, daß sich die bisherigen Winkel- und Geschwindigkeitsverteilungen für No/Ag(111) (Asada /6.5, 6.6/) sehr gut mit den Annahmen des Modells reproduzieren lassen. In einem nächsten Schritt findet man, daß bei direkten Stößen von vibrationsangeregten Molekülen keine Vibrationsenergie an das Substrat transferiert wird. Man führt dies zurück auf eine Zeitfehlانpassung. Die Vibrationsbewegung ist schneller als die Rotation, diese schneller als die Translation und diese schließlich schneller als die Oberflächenvibration. Außer für spezielle Fragen, die den Vibrationsenergie-transfer betreffen, kann daher das Molekül als starrer Rotator behandelt werden. Die Temperatur-, Translationsenergie- und Rotationsenergieabhängigkeit des Haftkoeffizienten wird untersucht und qualitative Übereinstimmung mit dem Experiment gefunden. Für die mittlere

Translationsenergie der von Ag(111)-Oberflächen desorbierenden NO-Moleküle wird eine Translationskühlung vorausgesagt. Ebenso kann eine Interpretation für die Rotationsregenbögen angegeben werden: Moleküle mit einer bestimmten Anfangsorientierung (θ_s + Streuwinkel in der oben definierten Nomenklatur) werden rotatorisch hochangeregt. Weiterhin kann das Phänomen der Rotationskühlung für thermisch desorbierende Moleküle auch in den stochastischen Trajektorienrechnungen beobachtet werden. Schließlich konnte man aus der thermischen Desorptionsrate die experimentell am Pt(111) gefundene Bindungsenergie für NO-Moleküle auch rechnerisch bestimmen. Die Methode hat aber auch allgemeinere Anwendungen, bsp. /8.24-8.26/ in der Oberflächen-diffusion. Dort können Aussagen über Diffusionsraten von Adatomen und Clustern /8.14/ auf Oberflächen gewonnen werden. Oder für die Vibrationsrelaxation von Verunreinigungsmolekülen in Festkörpermatrizen /8.15-8.17/. Einer der größten Erfolge dieses Modells war die Voraussage, daß praktisch keine Vibrationsenergie bei Gas-Oberflächenstößen in den Festkörper transferiert wird /8.17-8.19/. Schließlich soll die exzellente Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie bei der Streuung von N_2 /Ag(001) erwähnt werden /8.20/. Die gemessenen und berechneten Winkelverteilungen weichen über einen weiten experimentellen Bereich (siehe Tabelle 6.2.1) um nur 1° voneinander ab. Gleichzeitig lassen sich die Geschwindigkeitsverteilungen innerhalb der Winkelverteilungen exakt bestimmen. Für die Streuung von hochenergetischen hyperthermischen Xe-Atomen an GaAs(110) und Ge(100) Oberflächen /8.21-8.22/ wurde ein Doppelstoßmodell entwickelt. Bei der Wechselwirkung wird ein Oberflächenatom in einem ersten Schritt in das Substrat gepreßt. Beim Zurückfliegen trifft das Oberflächenatom ein zweitesmal auf das Streuteilchen; der nun übertragene Impuls ist so hoch, daß das Atom entweichen kann. Die regenbogenartigen Winkelverteilungen der stark korrigierten Oberflächen lassen sich gut berechnen.

8.4 Das klassische Trajektorienmodell von Polanyi und Wolf

Polanyi und Wolf untersuchen in einer klassischen Trajektorienstudie /8.27/ rotationsinelastische Stöße an glatten, starren Oberflächen für die Moleküle N_2 , CO und HF. Jedes Atom wechselwirkt unabhängig via eines Lennard-Jones Potentials (LJ) mit der Oberfläche. Der Abstand der Atome bleibt fest, d.h. das Molekül wird als starr behandelt. Die Anisotropie des Diatom-Oberflächenpotentials um den Schwerpunkt verursacht dabei die Umwandlung von Translations- in Rotationsenergie. Schon für kinetische Eingangsenergien von nur 0.12 eV werden Rotationsregenbögen berechnet. Sie werden ebenso wie bei anderen Theorien auf die Orientierungsabhängigkeit des Impulstransfers zurückgeführt. Für diesen Teil der Betrachtung beschränkt man sich dabei auf den repulsiven Ast des LJ-Potentials. Bei den direkten Stößen unterscheiden die Autoren zwischen einfachen und zweifachen Wechselwirkungen. Bei letzteren touchiert das Molekül in der Abflugphase nochmals die Oberfläche. Je nach Massenverhältnis findet man Einfach-, Doppel- oder Vielfachmaxima für die Rotationsanregungsfunktion der Moleküle N_2 , CO und HF. Trajektorien mit maximaler Rotationsanregung sind einfache Wechselwirkungen, solche in der Nähe der Maxima haben eine zweite Berührung mit dem Substrat. Bei dem extremen Massenverhältnis des HF-Moleküls treten Mehrfachkollisionen auf. Das Drehimpulsvorzeichen kann sich dann von Stoß zu Stoß ändern oder beibehalten werden. Nach den direkten Stößen sind dabei die Doppelstöße mit einer einmaligen Vorzeichenänderung diejenigen Wechselwirkungen, die zu den höchsten Rotationsanregungen knapp vor den Doppelstößen ohne Vorzeichenänderung führen. Die Mitberücksichtigung des attraktiven Potentialteils führt zum Rotationstrapping /8.29-8.33/. Beim Stoß transferiert das Molekül soviel Energie in die Rotation, daß es dem Potentialwall nicht mehr entkommen kann. Die Rotationskühlung für adsorbierte Moleküle wird auf die Umwandlung von Rotationsenergie in Translationsenergie zurückgeführt, die zum Entweichen aus dem Potential benötigt wird.

In Referenz /8.28/ werden drei verschiedene Oberflächenmodelle durch Spezialisieren der Tullyschen GLE-Gleichungen untersucht: Die starre Oberfläche, die einfach harmonische und die generalisierte Langevin-

Oszillator Matrix. Die harmonische Näherung erhält man durch Elimination des Dissipationsterms aus den GLE-Gleichungen. Das Wechselwirkungspotential wird durch ein neunparametriges winkelabhängiges Potential beschrieben. Die Mitberücksichtigung der Oberflächenbewegung führt zu einer Erhöhung des getrappten Anteils. Die Wahrscheinlichkeit einer direkten Wechselwirkung in Abhängigkeit von der Phase des Oberflächenoszillators wird untersucht. Für die Rotationsenergieverteilung der direkten und indirekten Streuung zeigen alle drei Modelle bei niedrigen Rotationszuständen keine Boltzmannverteilung. An der starren Oberfläche treten Rotationsregenbögen auf, die in den Modellen mit Oberflächenbewegung stark abgeschwächt erscheinen. Interpretiert werden die hochangeregten Rotationszustände wie in Referenz /8.27/ in allen drei Modellen gleichartig. Wie in anderen theoretischen Untersuchungen nimmt der Haftkoeffizient mit steigendem Rotationszustand ab, sobald die Rotationsenergie die Potentialtiefe übersteigt. Die Zahl der direkten Trajektorien nimmt dann zu. Für ein Gemisch bestehend aus direkt und indirekt gestreuten und adsorbiert/desorbierten Molekülen wird aus der allerdings ungewichteten Rotationszustandsverteilung eine Rotationstemperatur bestimmt. Sie ist gleich der Oberflächentemperatur ($T_s = 650 \text{ K}$) und wesentlich höher als experimentell beobachtet.

8.5 Die Theorie von Tanaka und Sugano

Tanaka und Sugano /8.34, 8.35/ untersuchten in einem zweidimensionalen klassischen GLE-Modell für eine starre und eine Oberfläche mit Gittervibration den Einfluß der Rotationstemperatur des Eingangsstrahls auf die Verteilung der Rotationszustände nach der Streuung. In dem Modell mit fixierten Substratatomten finden sie eine doppelte Singularität, eine bei niedrigen Rotationszuständen und eine bei hohen Rotationszuständen. Dies wird zunächst als doppelte Regenbogenstruktur interpretiert. Es kann dann in einem weiteren Schritt gezeigt werden, daß die Eingangsrotationstemperatur die Regenbogenstruktur bei niedriger Rotationstemperatur glättet und eine Boltzmannverteilung die Rotationszustände beschreibt. Die Temperatur der Verteilung hängt linear von der Eingangsenergie ab, wie experimentell beobachtet. Die Einführung einer Gittervibration in das Wechselwirkungsmodell glättet die Singularität bei den hohen Rotationszuständen. Für verschiedene Eingangsenergien wird die Entwicklung der Regenbogenstruktur

untersucht. Bei 0.9 eV Eingangsenergie erscheint der Beginn des Regenbogens bei einem Rotationszustand von $J = 20$, bei einer Einfallsennergie von 0.3 eV schon bei $J = 12$.

8.6 Der Einfluß der Oberflächenkorrugation in klassischen und quasi-klassischen Modellen

Der Einfluß von atomaren Korrugationen auf Rotationsregenbögen, Polarisierungseffekte und die Orientierungsabhängigkeit der Rotationsanregungsfunktion wurde von Wolf et al. /8.36/ in einer klassischen Monte-Carlo-Trajektorienstudie untersucht. Schon bei der relativ niedrigen Einfallsennergie eines starren, nicht rotierenden homonuklearen N_2 -Moleküls von 0.25 eV und einem Einfallswinkel von 60° traten bei der Wechselwirkung am rein repulsiven Potential der phononenlosen Oberfläche Rotationsregenbögen auf.

Die Korrugation bewirkt eine Verbreiterung der Regenbogenstruktur. Prinzipiell bleibt die Rotationsanregungsfunktion der rauen Oberfläche gegenüber der der glatten Oberfläche unverändert. Im Gegensatz zum nichtkorrigierten Substrat erfolgt jedoch die maximale Rotationsanregung durch "Head-on"-Kollisionen, also Stößen, bei denen die Kernverbindungsachse des Moleküls parallel zur Oberflächennormalen orientiert ist. Die Korrugation senkt den Polarisationsgrad ab und verschiebt im Vergleich zur glatten Oberfläche den Polarisationsanstieg zu höheren Rotationszuständen.

Zu ähnlichen Resultaten kommen Hurst et al. /8.37/. In einer eindimensionalen Cube-Analyse untersuchen sie den Einfluß der Oberflächentemperatur auf das Regenbogenverhalten. Das Substrat wird durch eine effektive Masse mit einer Gaußschen Geschwindigkeitsverteilung, das starre Molekül durch eine Ellipse charakterisiert. Das Wechselwirkungspotential berücksichtigt die Molekülorientierung. Wie in der Studie von Polanyi et al. /8.27, 8.28/ finden sie, daß hohe Exzentrizität (Abweichung des Schwerpunktes vom geometrischen Mittelpunkt) zu Mehrfachregenbögen führen. Die Oberflächentemperatur glättet und verbreitert die Regenbogensingularitäten. Polarisierungseffekte werden durch die Temperatur kaum beeinflusst.

Bowman und Park /8.38-8.41/ untersuchten die Abhängigkeit von rotationsinelastischen Übergangsintensitäten von der Oberflächenkorrugation für das $N_2/LiF(001)$ -System mit einer quasiklassischen Trajektorienmethode. Oberfläche und Molekül werden dabei als starr behandelt. Die Quantisierung der Rotation erfolgt durch Vergleich des quantenmechanischen Ausdrucks für den Drehimpuls mit dem klassischen. Die Hamiltonschen Gleichungen bestimmen die zeitliche Entwicklung von Translation und Rotation. Die Abhängigkeit des vierparametrischen Wechselwirkungspotentials von der Molekülorientierung wird mitberücksichtigt. Man findet eine Zunahme der Rotationsanregung mit steigendem Einfallswinkel für Eingangsenergien bis 0.2 eV. Bei hohen Eingangsenergien (3.8 eV) ergibt sich der umgekehrte Trend. Einführung der Korrugation führt zu höherer Rotationsanregung. Die Anregung nimmt weiterhin zu mit steigendem Einfallswinkel und höherer Eingangsenergie. Die Rotationsregenbögen werden wie in /8.36/ breiter. Bei niedrigen Strahlenergien (0.1 - 0.2 eV) tritt das Phänomen des "Quasitrappings" auf. Rotatorisch hochangeregte Zustände ($J = 0$ nach $J = 10$) resultieren aus indirekten, langlebigen Wechselwirkungen und stoßen häufig mit der Oberfläche. Die niedrig angeregten Zustände dagegen lassen sich auf kurzlebige Stöße zurückführen. Je stärker die Oberflächenkorrugation, desto häufiger findet Quasitrapping statt. Moleküle bleiben bis zu 0.1 μs in diesem Zustand, bevor sie rotatorisch hochangeregt desorbieren.

8.7 Die semiklassische Theorie von DePristo

Zu einer semiklassischen Theorie wurde das Tully'sche Modell von DePristo et al. /8.42-8.46/ erweitert. Dabei wird die zeitliche Entwicklung des Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrades durch die Schrödingergleichung gegeben und der klassische Translationsfreiheitsgrad im GLE-Formalismus an die quasiklassische Oberfläche gekoppelt. Den Anschluß der quantenmechanischen an die klassischen Größen regelt das Ehrenfesttheorem. Bei tiefen Temperaturen kann eine quasiklassische Behandlung des Festkörpers durch Modifizieren der effektiven Oberflächentemperatur erreicht werden, da die Simulation des Phononenspektrums durch die Parameter des Tully'schen Modells schon konsistent mit der Debye-Approximation ist /8.43/. Zunächst /8.43, 8.45, 8.46/ wurde dieser semiklassische stochastische Trajektorienansatz (SST) auf die Berechnung von Energietransferprozessen bei der

Streuung von H_2 , D_2 und HD an $Pt(111)$ Oberflächen angewendet. Ein Vergleich mit experimentellen Daten war jedoch nicht möglich. In einem nächsten Schritt wurde auf die "Rotational Sudden Approximation", die von der Erhaltung der Anfangsorientierung des Moleküls während der Wechselwirkung ausgeht, verzichtet und die Deaktivierungswahrscheinlichkeit für vibrationsangeregte CO_2 -Moleküle an $Ag(111)$ - und $Pt(111)$ -Oberflächen untersucht. Es konnte qualitative Übereinstimmung mit experimentellen Daten /8.47, 8.48/ erzielt werden.

8.8 Quantenmechanische Modelle

Barker et al. /8.49/ entwickelten ein quantenmechanisches Modell zur Interpretation der Regenbogenstruktur /8.61-8.64/ bei der hochenergetischen $NO/Ag(111)$ Wechselwirkung. In einer klassischen Trajektorien-Rechnung wird der Oberflächentemperatureinfluß auf die Rotationszustandsverteilung untersucht. Das Modell beschreibt die Wechselwirkung des Teilchens mit der Oberfläche durch ein parallel zur Oberfläche unabhängiges Morsepotential, das die Orientierung des Moleküls mit berücksichtigt. Ein starrer Rotator stößt mit einer statischen strukturlosen Oberfläche, da der Phononeneinfluß wie die klassischen Rechnungen zeigen, vernachlässigt werden kann. Bei den quantenmechanischen Überlegungen handelt es sich um Closed-Coupled-Channel (CCC)-Rechnungen. Man entwickelt die zeitunabhängige gestreute Wellenfunktion nach Legendrepolynomen. Das resultierende gekoppelte System von gewöhnlichen Differentialgleichungen kann dadurch numerisch gelöst werden. Zunächst wurde der Fall mit verschwindender Eingangsrotationstemperatur betrachtet. Die Rotationszustandsverteilung zeigt dann charakteristische Oszillationen als Funktion der Rotationsenergie. Die Frage, ob die Oberflächenphononen solche Fluktuationen glätten können, wurde nicht behandelt. Die Berücksichtigung der Strahlrotationstemperatur ergibt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Messungen, gleichzeitig verschwinden die Oszillationen. Die niedrigen Rotationszustände lassen sich durch eine Boltzmannverteilung beschreiben. Zu ähnlichen Resultaten kommen Voges und Schinke /8.50, 8.51/. Ihre (CCC)-Rechnungen basieren jedoch auf einem anderen Wechselwirkungspotential. Das stark asymmetrische fünfparametrische Potential berücksichtigt den heteronuklearen Charakter des NO -Moleküls, was bei den Rechnungen von Barker et al. nicht der Fall war. Auch

diese Autoren kommen zu dem Schluß, daß das Phononenbad nicht von Relevanz für den Wechselwirkungsprozeß bei hohen Einfallsenergien ($> 0.3 \text{ eV}$) ist.

Die Rechnungen für die Streuung an einem rein repulsiven Potential zeigen, daß im Energiebereich $50 \text{ meV} < E < 150 \text{ meV}$ immer Rotationsregenbögen zu erwarten sind. Das Maximum des Regenbogens verschiebt sich dabei mit steigender Energie immer weiter zu höheren Rotationszuständen. Ganz anders ist dies im Falle eines attraktiven Morsepotentials. Hier verschwinden die Regenbögen zunächst mit steigender Energie, um dann wieder zu erscheinen. Eine sehr interessante zusammenfassende Darstellung über Näherungsmethoden und Randbedingungen bei der quantenmechanischen Behandlung rotationsinelastischer Streuprozesse wird in Referenz /8.52/ gegeben. An glatten Oberflächen gilt danach die Auswahlregel $\Delta m_j = 0$ für die Orientierungsquantenzahl des Gesamtdrehimpulses des Moleküls, dies läßt Polarisationseffekte bei der Streuung erwarten. Andererseits findet man für korrigierte Oberflächen $\Delta m_j \neq 0$, also Reorientierungseffekte und reduzierte Polarisation.

Zamir und Levine /8.53/ führen die Verteilung der Rotationszustände bei der NO/Ag-Streuung auf Ein- und Mehrfachstöße zurück. Der Anteil der direkt gestreuten und der getrappten Moleküle läßt sich dabei aus dem Energieakkommodationskoeffizienten für die Rotationsenergie und der Annahme einer maximalen Rotationsentropie in jedem Streukanal berechnen. Die dreiparametrische quantenstatistische Theorie, in der die Wechselwirkung mit der Oberfläche durch harmonische Oszillatoren behandelt wird, erlaubt eine exakte Anpassung an die experimentellen Resultate von Auerbach et al. /7.15-7.17/. Die niedrigen Rotationszustände gehorchen einer Boltzmannverteilung, die hohen Rotationszustände zeigen Regenbogenverhalten. Allerdings wurde im Experiment hauptsächlich direkte Streuung beobachtet. Die Zurückführung der Boltzmannverteilten Zustände auf einen Trapping-Desorption-Prozeß ist daher fraglich.

8.9 Die Theorie von Brenig et al.

Eine semiklassische Theorie zur Beschreibung des Energietransfers rotierender NO-Moleküle wurde von Brunner, Brenig et al. /8.54/ entwickelt.

Der Translationsfreiheitsgrad wird vollkommen klassisch aufgefaßt, das Gitter in linearer Response-Theorie behandelt. Zwei Parameter beschreiben die Substratphononen: Die Einsteinfrequenz ω_s und die effektive Wechselwirkungsmasse m_s der Oberfläche. Der Hamilton-Operator hat die folgende Form:

M: Masse des Moleküls
 α : Reziproke Potentialreichweite
 I: Trägheitsmoment des Moleküls

$$H = -\frac{\partial^2}{\partial z^2} + (M/(I\alpha^2)) L^2 + (M/m_s) (-\frac{\partial^2}{\partial x^2} + (m_s^2/(4M^2)) \omega_s^2 x^2) + V(z-x, \theta)$$

Dabei bedeuten die einzelnen Terme: Die Translationsenergie des Moleküls, seine Rotationsenergie, die kinetische und potentielle Energie der Substratvibration und das Wechselwirkungspotential, das die einzelnen Freiheitsgrade aneinander koppelt.

Es wird der Energietransfer für eine gegebene äußere Kraft, hier hervorgerufen durch die Wechselwirkung mit dem Streuteilchen, an einen klassischen Oszillator berechnet.

$$\Delta E_{\text{vib}} = 1/2 m_s |f(\omega_s)|^2,$$

wobei $f(\omega)$ die Fouriertransformierte der Kraft ist. Die Rotation kann in der Sudden-Approximation behandelt werden. Durch Übergang von der θ - zur J -Darstellung erhält man einen semiklassischen Ausdruck für den Energietransfer an das Phononenbad des Substrats, der durch die Fouriertransformierte der Kraft und die S-Matrix gegeben ist. Die Resultate aus der semiklassischen Rechnung und aus exakten quantenmechanischen Rechnungen, die weiter unten beschrieben werden, wurden miteinander verglichen und gute Übereinstimmung gefunden.

Die Methode wurde angewendet, um die Abhängigkeit der kinetischen Energie der gestreuten Teilchen vom Rotationszustand zu interpretieren. Es wurde gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von Mödl et al. /8.55/ gefunden. Der langsame Abfall der kinetischen Energie direkt gestreuter Moleküle mit dem Rotationszustand kann nicht durch Umwandlung von Translations- in Rotationsenergie erklärt werden. Vielmehr ergibt die Theorie, daß höhere Rotationszustände weniger Energie an das Phononenbad

transferieren. Ein sehr ähnliches Resultat erzielte Tully /8.56/ für die Interpretation der experimentellen Daten der NO/Ag(111)-Streuung durch Anwendung der GLE-Methode. Unter Berücksichtigung der Rotationsbewegung während des Stoßes fand er, daß der Translationsenergietransfer von der Orientierung des Moleküls bei der Wechselwirkung abhängt. Wie Brenig /8.54/ kommt er zu dem Schluß: Zustände, die nach der Kollision hoch rotieren, haben wenig Energie an das Substrat transferiert.

In einer vollständig quantenmechanischen Rechnung erreichen Brenig et al. /8.57/ simultan eine Interpretation für die Regenbogenstreuung der hohen Rotationszustände und die Sättigungstemperatur des diffusen Anteils der NO/GeO-Streuung; für die Rotationssättigungstemperatur geschieht dies unter Hinzunahme von Resultaten einer kinetischen Theorie der Streuung /8.58, 8.59/. Interessanterweise benötigt man zur Erklärung des Hochtemperaturverhaltens der Rotationszustände desorbierender Moleküle wieder das oben schon zur Interpretation der Drehimpulsabhängigkeit der Geschwindigkeit der gestreuten Partikel herangezogene Argument des verminderten Translationsenergietransfers der hohen Rotationszustände. Alle durch die Theorie berechneten Kurven liegen bemerkenswert gut an den experimentellen Ergebnissen, obwohl häufig auf die Hinzunahme der Temperaturabhängigkeit verzichtet wird.

Ausgangspunkt der Theorie ist die Schrödingergleichung in der Drehimpulsdarstellung:

$$\left[-(\partial/\partial z)^2 - k_e^2 + v(z) \right] \psi(l, z) = 0$$

$$k_e^2 = k^2 - r_l(l+1) - \omega(\mu+1/2)$$

Dabei haben die Größen k_e^2 , ω , r und μ die Bedeutung der Gesamtenergie, der Einsteinfrequenz, der Rotationskonstanten bzw. der Oszillatorquantenzahl und $v(z)$ ist das Wechselwirkungspotential. Die Integration gelingt durch Umwandeln der Schrödingergleichung in eine Integralgleichung. Der Translationsanteil in der iterativen Lösung kann für Morse-Potentiale analytisch berechnet werden. Für die restlichen Freiheitsgrade konvergiert die Reihenentwicklung numerisch rasch. Die Rotation wird nicht in der "Sudden-Approximation" behandelt, Temperatureffekte durch die Ankopplung an

das Phononenbad über die Oszillatorquantenzahl mit berücksichtigt. Dies erlaubt die Kalkulation des Energietransfers des auf die Oberfläche einfallenden NO-Moleküls als Funktion des Rotationszustandes. Er nimmt ab für höhere Rotationszustände und wird negativ oberhalb einer kritischen Rotationsenergie E_C . Mit anderen Worten, falls ein schnell rotierendes Molekül auf eine Oberfläche trifft, wird ein Teil seiner Rotationsenergie in Translationsenergie umgewandelt, die den Transfer von kinetischer Energie in die Substratphononen überkompensiert, und das Molekül veranlaßt von der Oberfläche wegzufiegen statt haftenzubleiben. Interessanterweise stimmt der Wert für E_C mit 400 K mit den experimentellen Beobachtungen bei der desorptiven Rotationskühlung überein.

Nimmt man an, daß die Energieverteilung von desorbierenden Teilchen gegeben ist durch eine Boltzmann-Verteilung bei der Oberflächentemperatur T multipliziert mit dem Haftkoeffizienten $s(E_i)$ /8.58, 8.59/

$$P(E_i) = \text{const.} \cdot s(E_i) \cdot e^{-E_i/kT}$$

dann ist das experimentelle Ergebnis der Rotationskühlung während der Desorption äquivalent zu der Tatsache, daß der Haftkoeffizient mit wachsender Rotationsenergie abnimmt. Dieser Effekt wurde tatsächlich in Referenz /8.7/ vorausgesagt. Der experimentell beobachtete lineare Zusammenhang /8.60/ zwischen $\ln P(E_{\text{rot}})$ und E_{rot} läßt eine exponentielle Abhängigkeit $s(E_{\text{rot}}) = s_0 e^{E_{\text{rot}}/E_0}$ vermuten, dies führt zu einer Rotationstemperatur

$$(8.3) \quad T_{\text{rot}} = T E_0 / [kT + E_0]$$

mit dem Parameter $E_0 = k T_{\text{rot}, \text{lim}}$.

Gleichung (8.3) beschreibt qualitativ korrekt die Variation von T_{rot} mit T : Für $E_0 \gg kT$ (Tiefstemperaturlimit) $T_{\text{rot}} = T_s$, während für $E_0 \ll kT$ (Hochtemperaturlimit) $T_{\text{rot}} = T_{\text{rot}, \text{lim}}$. Das Auftreten von Rotationsregenbögen bei hinreichend hohen kinetischen Energien wird auf die Transformation von Translations- in Rotationsenergie zurückgeführt. Die Details der Verteilung hängen von der kinetischen Energie, dem Wechselwirkungspotential

und der Anfangsrotationsenergieverteilung ab, während der Einfluß der thermischen Bewegung der Oberfläche weniger bedeutsam ist. Nach der Theorie nimmt $\langle E_{\text{rot}} \rangle$ praktisch linear mit der kinetischen Eingangsenergie zu; dies wird auch experimentell beobachtet, allerdings zeigen die Experimente /8.65/ zusätzlich eine schwache Temperaturabhängigkeit der Rotationsenergie.

8.10 Modelle zur desorptiven Rotationskühlung

Bowman und Gossage /8.66/ entwickelten ein Modell zur Erklärung der Rotationskühlung von physisorbierten, an das Substrat thermisch äquilibrierten Rotoren. Die Desorption wird auf eine Umwandlung von Rotationsenergie in Translationsenergie zurückgeführt. Man nimmt an, daß der Rotator in der Potentialmulde gebunden ist und seine Translations- und Rotationsenergie durch Maxwell-Boltzmann-Verteilungen beschrieben werden. Der Beitrag der Phononen des Festkörpers zum Desorptionsprozeß bleibt unberücksichtigt. Einfache quantenstatistische Überlegungen ergeben für die Zustandsverteilung der desorbierten Moleküle eine Quasi-Boltzmann-Verteilung. Die Desorptionstemperatur des Systems NO/Ru(001) /8.70/ wird gut approximiert.

In der Theorie von Gadzuk et al. /8.68/ wird die dynamische Kopplung eines zweiatomigen Moleküls an eine Oberfläche mit Hilfe des Formalismus eines gehinderten starren Rotators beschrieben, der in einem sich konisch verjüngenden Potential gebundene Zustände besitzt. Wird die Kopplung gelöst, so verteilt sich die kinetische Nullpunktsenergie, die der gehinderte Rotator aufgrund seiner Orientierung besitzt, auf die Eigenzustände des freien Rotators um. Der Überlapp der Wellenfunktionen des gehinderten und des freien Rotators, versehen mit einem Boltzmannfaktor, regelt die Energieumverteilung in die freie Rotation. Die analytische Rechnung ergibt, daß ein kleinerer Konuswinkel des Potentials, das ist gleichbedeutend mit einer stärkeren Orientierung des Moleküls an der Oberfläche, zu einer wärmeren Rotationsenergieverteilung führt. Die Besetzungsdichteverteilung weist ein bimodales Verhalten auf, wobei niedrige Rotationszustände ($J < 20$) durch eine Rotationstemperatur beschrieben werden können. Die Theorie besagt, daß ausschließlich die orientierungsbedingte kinetische Nullpunktsenergie des Rotators und nicht

seine thermische Energie für die Rotationsendverteilung verantwortlich ist. Obwohl die experimentell bislang gefundenen Rotationsverteilungen qualitativ wiedergegeben werden, schließt der Formalismus eine mögliche Wechselwirkung des Rotators mit Festkörperanregungen von vornherein aus. Auch eine Umwandlung von kinetischer Eingangsenergie gestreuter Moleküle in Rotationsenergie wird von der Theorie nicht erfaßt.

Eine quantenstatistische Interpretation der Rotationstemperatur schwach adsorbierter Moleküle gibt Bialkowski /8.69/ für das System NO/Ru(001) /8.70/. Das in einem Precursorzustand durch eine vernachlässigbare Barriere gebundene Teilchen rotiert um den Adsorptionspunkt und um seinen Schwerpunkt. Aus den gequantelten Energieniveaus läßt sich die spezifische Wärmekapazität für die Schwerpunktrotaion durch Ausführen der gewichteten Zustandssumme zu $C = R/2$ ermitteln. Andererseits ergibt sich für die Wärmekapazität des freien Rotators ein Wert von $C = R$. Das zweidimensionale Modell geht nun davon aus, daß beim Desorptionsschritt keine Rotationsenergie verloren geht. Da die Rotationswärmekapazität bei der Desorption aber um einen Faktor zwei zunimmt, ergibt sich für die scheinbare Rotationstemperatur der Wert $T = T_s/2$. Diese Interpretation ist konsistent mit den experimentellen Daten von Cavanagh und King, die für die Rotationstemperatur der von der Ru-Oberfläche absorbierenden NO-Moleküle etwa die halbe Substrattemperatur erhielten. Die Rotationsenergie um den Adsorptionspunkt geht beim Übergang vom Adsorptions- in den Desorptionszustand verloren. Sie wandelt sich in einen Translationsimpuls parallel zur Oberfläche um. Mit der gleichen Argumentation wie oben findet man in Übereinstimmung mit /8.70/, daß die Translationstemperatur $T = T_s/2$ ist. Diese statistischen Überlegungen sind unabhängig von der Rotationskonstanten des speziellen Moleküls, werden also nur durch die Oberflächentemperatur beeinflusst. Außerdem hängen sie nicht, wie bei Gadzuk /8.68/, von der speziellen Orientierung des gebundenen Rotors ab.

Anhang I

Formeln zum Hard-Cube-Modell

$$\mu = M/m_s ; \quad M : \text{Masse des Gasteilchens} \\ m_s : \text{Effektive Masse des Cubes}$$

$$\langle E_s \rangle = 2 k_B T_s : \text{Mittlere kinetische Energie eines im thermischen Gleichgewicht von der Oberfläche desorbierenden Teilchens.}$$

$$|a_u|_{\perp} = \sqrt{(E_{\perp} + V) / (\mu k_B T_s)} ;$$

$$av_d = 1/(\sqrt{2}) [(1+\mu) \sqrt{V/(\mu k_B T_s)} - (1-\mu) |a_u|_{\perp}] ;$$

$$|\beta| = 1/(\sqrt{\pi}) 1/(|a_u|_{\perp}) e^{-(av_d)^2} ;$$

$$N = 1/(1 - \text{erf}(av_d) + |\beta|) ;$$

$\text{erf}(x)$: Gaußsches Wahrscheinlichkeitsintegral,
Normierung wie in /6.31/.

Weiteres siehe Grimmelmann, Tully, Cardillo /6.31/.

Anhang II

Formale Lösung des Differentialgleichungssystems aus Kapitel 5

$$n_0(t) = N_0(a+\sqrt{v})/(2\sqrt{v}) e^{\lambda_1 t} + N_0(-a+\sqrt{v})/(2\sqrt{v}) e^{\lambda_2 t} ;$$

$$n_1(t) = N_0(-W_1)/(2\sqrt{v}) e^{\lambda_1 t} + N_0 W_1/(2\sqrt{v}) e^{\lambda_2 t} ;$$

$$\lambda_1 = -(a'_1 + a'_2) ; \quad \lambda_2 = -a'_1 + a'_2 ;$$

$$a'_1 = W_1 \left[(1/2)(1+1/g) + (1/(2W_1)) (W_2 + 1/\tau) \right] ;$$

$$a'_2 = W_1 \sqrt{\left[(1/2)(1+1/g) + (1/(2W_1))(W_2 + 1/\tau) \right]^2 - W_2/W_1} ;$$

$$a = (1/2)(W_1 - W_1/g - W_2 - 1/\tau) ;$$

$$\sqrt{v} = \sqrt{\left[(1/2)W_1(1+1/g) + (1/2)W_2 + 1/(2\tau) \right]^2 - W_2} ;$$

$$\begin{aligned} n_1(t)/N_0 = & 1 - (a'_1 + a'_2)/(2a'_2) e^{-(a'_1 - a'_2)t} + \\ & + (a'_1 - a'_2)/(2a'_2) e^{-(a'_1 + a'_2)t} ; \end{aligned}$$

$$W_1 = (\sigma_1 I)/(h\nu) ;$$

$$W_2 = (\sigma_2 I)/(h\nu) ;$$

$$I : \text{ Laserintensität in } [W/cm^2] ;$$

$$\sigma : \text{ Wirkungsquerschnitt } [cm^2] .$$

Anhang III

Einige nützliche Umrechnungsfaktoren und Tabellen

$$\begin{aligned}
 k_B &= 1.380625 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \\
 h &= 6.6256 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \\
 \lambda &= h/(m \cdot v) \text{ de Broglie-Wellenlänge} \\
 T_{\text{kin}} &= \langle E_{\text{kin}} \rangle / k_B \\
 E [\text{J}] &= 2.49 \cdot 10^{-26} (v [\text{m/s}])^2 \text{ für } m = m_{\text{NO}} \\
 T_{\text{kin}} [\text{K}] &= 1.804 \cdot 10^{-3} (v [\text{m/s}])^2 \\
 E (\text{eV}) &= 1.555 \cdot 10^{-7} (v [\text{m/s}])^2 \\
 E [\text{kJ/Mol}] &= 1.5 \cdot 10^{-5} (v [\text{m/s}])^2 \\
 E [\text{eV}] &= 1.24 \cdot 10^{-4} \cdot E [1/\text{cm}]
 \end{aligned}$$

Mischungs- verhältnis	v (m/s)	T _{kin} (K)	E (J · 10 ²⁰)	(meV)	(kJ/Mol)	(1/cm)	λ _{NO} (nm)
1:20	1545	4306	5.944	371	35.8	2992	0.0086
1:18	1527	4206	5.806	362	35.0	2922	0.0087
1:10	1413	3602	4.971	310	30.0	2502	0.0094
1:8	1363	3352	4.626	289	27.9	2328	0.0098
1:6	1296	3030	4.182	261	25.2	2105	0.0103
1:4	1200	2598	3.590	224	21.6	1805	0.0111
1:2	1047	1978	2.730	170	16.4	1374	0.0127
1:1	930	1560	2.154	134	13.0	1084	0.0143
1:0	756	1030	1.423	89	8.6	718	0.018
0:1	1751	742	1.024	63	6.1	508	0.057

Literaturverzeichnis

- /1.1/ I. Estermann und O. Stern
Z. Phys. 61 (1930) 95
- /1.2/ R. Frisch und O. Stern
Z. Phys. 84 (1933) 431
- /1.3/ I. Estermann, R. Frisch und O. Stern
Z. Phys. 73 (1931) 349
- /1.4/ R. Frisch
Z. Phys. 84 (1933) 443
- /1.5/ G. Brusdeylins, R.B. Doak and J.P. Toennies
Phys.Rev.Lett. 46 (1981) 437
- /1.6/ G. Brusdeylins, R.B. Doak and J.P. Toennies
J.Chem.Phys. 75 (1981) 1784
- /1.7/ R.B. Doak and J.P. Toennies
Surface Sci. 117 (1982) 1
- /1.8/ G. Brusdeylins, R.B. Doak and J.P. Toennies
Phys.Rev. B 27 (1983) 3662
- /1.9/ G. Benedek, G. Brusdeylins, R.B. Doak, J.C. Skofronick and
J.P. Toennies
Phys.Rev. B 28 (1983) 2104
- /1.10/ R.B. Doak, U. Harten and J.P. Toennies
Phys.Rev.Lett. 51 (1983) 578
- /1.11/ K. Kern, R. David, R.L. Palmer, G. Comsa, J. He and T.S. Rahman
Phys.Rev.Lett. 56 (1986) 2064
- /1.12/ K. Kern, R. David and G. Comsa
Surface Sci. 164 (1985) L 831
- /1.13/ R.G. Rowe and G. Ehrlich
J.Chem.Phys. 63 (1975) 4648
- /1.14/ W. Allison and B. Feuerbacher
Phys.Rev.Lett. 45 (1980) 2040
- /2.1/ C.K. Rhodes, ed. "Excimer Lasers" in "Topics in Applied Physics"
Vol. 30, Springer-Verlag, Berlin (1979)
- /2.2/ T.W. Hänsch, Appl. Optics 11 (1972) 895
- /2.3/ N. Bloembergen, "Nonlinear Optics", Benjamin, New York (1965)

- /2.4/ C.F. Dewey, Jr., W.R. Cook, Jr., R.T. Hodgson and J.J. Wynne
Appl.Phys.Letters 26 (1975) 714
- /2.5/ C.E. Otis and P.M. Johnson
Rev.Sci.Instrum. 51 (1980) 1128
- /2.6/ J.B. Cross and J.J. Valentini
Rev.Sci.Instrum. 53 (1982) 38
- /2.7/ R.L. Deleon and J.S. Muentert
Chem.Phys.Lett. 111 (1984) 147
- /2.8/ H. Zacharias, M.M.T. Loy, P.A. Roland, and A.S. Sudbo
J.Chem.Phys. 81 (1984) 3148
- /2.9/ A. Kantrowitz and J. Grey
Rev.Sci.Instrum. 22 (1951) 328
- /2.10/ G.B. Kistiakowski and W.P. Slichter
Rev.Sci.Instrum. 22 (1951) 333
- /2.11/ D. Golomb, R.E. Good, R.F. Brown
J.Chem.Phys. 52 (1970) 1545
- /2.12/ J. Segner, H. Robota, W. Vielhaber, G. Ertl, F. Frenkel,
J. Häger, W. Krieger and H. Walther
Surface Sci. 131 (1983) 273
- /2.13/ R.A. Larsen, S.K. Neoh and D.R. Herschbach
Rev.Sci.Instrum. 45 (1974) 1511
- /2.14/ E. Forte and H. Van den Bergh
Chem.Phys. 30 (1978) 325
- /2.15/ H. Zacharias, M.M.T. Loy and P.A. Roland
Phys.Rev.Lett. 49 (1982) 1790
- /2.16/ J. Misewich, H. Zacharias and M.M.T. Loy
Phys.Rev.Lett. 55 (1985) 1919
- /2.17/ G. Binnig, H. Fuchs, Ch. Gerber, H. Rohrer, E. Stoll
and E. Tosatti
Europhys.Lett. 1 (1986) 31
- /2.18/ L. Arnold, private communication (1986)
- /2.19/ P.L. Walker, L. Austin and J. Tutjin, in
"Chemistry and Physics of Carbon", Vol. I, ed. P.L. Walker
Marcel Dekker, New York (1965) p. 327
- /2.20/ D.L. Smith and R.P. Merrill
J.Chem.Phys. 52 (1970) 5861

- /2.21/ G. Boato, P. Cantini and P. Tatarek
Phys.Rev.Letters 40 (1978) 887
- /2.22/ L & K, Laborbedarf und Kristallhandel
- /2.23/ A.T. Collins and A.W.S. Williams
Diamond Research (1971) 23
- /2.24/ T. Evans and G. Davis
Diamond Research (1973) 2
- /2.25/ D. Tabor, Proc. Phys.Soc. B 67 (1954) 249
- /2.26/ Ch. Kittel, "Introduction to Solid State Physics"
John Wiley, New York (1971)
- /2.27/ N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, "Solid State Physics"
Holt Saunders, Philadelphia (1981)
- /2.28/ T.E. Derry, L. Smit and J.F. van der Veen
Surface Sci. 167 (1986) 502
- /2.29/ R.G. Lurie and J.M. Wilson
Surface Sci. 65 (1977) 453
- /2.30/ P.G. Lurie and J.M. Wilson
Surface Sci. 65 (1977) 476
- /2.31/ B.B. Pate, Surface Sci. 165 (1986) 83
- /2.32/ D. Haneman, Adv. Phys. 31 (1982) 165
- /2.33/ Konstruktion feinmechanische Werkstatt MPQ und
C. Geisreiter
- /4.1/ J.M. Brown, J.T. Hongen, K.P. Huber, J.W. Johns, I. Kopp,
H. Lefebvre-Brion, A.J. Merer, D.A. Ramsay, J. Rostas and
R.N. Zare
J. Mol. Spectry. 55 (1975) 500
- /4.2/ M.P. Sinha, C.D. Caldwell and R.N. Zare
J.Chem.Phys. 61 (1974) 491
- /4.3/ G. Herzberg, "Spectra of Diatomic Molecules",
Van Nostrand, New York (1950)
- /4.4/ D.B. Keck and C.D. Hause
J.Mol.Spectry. 26 (1968) 163
- /4.5/ R. Engleman, Jr., and P.E. Rouse
J.Mol.Spectry. 37 (1971) 240
- /4.6/ R.G. Bray, R.M. Hochstrasser and J.E. Wessel
Chem. Phys. Letters 27(1974) 167

- /4.7/ H. Zacharias, A. Anders, J.B. Halpern and K.H. Welge
Opt. Commun. 19 (1976) 116
- /4.8/ H. Walther, ed., "Laser Spectroscopy of Atoms and Molecules"
in "Topics of Applied Physics", Vol. 2, Springer-Verlag,
Berlin (1975)
- /4.9/ J.L. Kinsey, Ann. Rev. Phys. Chem. 28 (1977) 349
- /4.10/ F. Frenkel, Dissertation 1983
- /5.1/ G.S. Hurst, M.G. Payne, S.D. Kramer and J.P. Young
Rev.Mod.Phys. 51 (1979) 767
- /5.2/ V.S. Letokhov, V.I. Mishin and A.A. Puretzky
Prog.Quant.Electr. 5 (1977) 139
- /5.3/ V.S. Letokhov, Science 180 (1973) 451
- /5.4/ V.S. Letokhov, Phys. Today 5 (1977) 23
- /5.5/ R.V. Ambartsumian, N.P. Furzikov, V.S. Letokhov and A.A. Puretsky
Appl.Phys. 9 (1976) 335
- /5.6/ Y.R. Shen, "The Principles of Nonlinear Optics"
Wiley, New York 1984
- /5.7/ J. Fricke, Physik in unserer Zeit 4 (1975) 118
- /5.8/ H. Zacharias, H. Rottke and K.H. Welge
Appl.Phys. 24 (1981) 23
- /5.9/ H. Zacharias, R. Schmiedl and K.H. Welge
Appl.Phys. 21 (1980) 127
- /5.10/ D.C. Jacobs, R.J. Madix and R.N. Zare
J.Chem.Phys. 85 (1986) 5469
- /5.11/ D.C. Jacobs and R.N. Zare
J.Chem.Phys. 85 (1986) 5457
- /5.12/ J.P. Booth, S.L. Bragg and H. Hancock
Chem.Phys.Lett. 113 (1985) 509
- /5.13/ C.H. Greene and R.N. Zare
Ann.Rev.Phys.Chem. 33 (1982) 119
- /5.14/ F.R. Gilmore
J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer 5 (1965) 369

- /6.1/ J. Häger, B. Simon, H. Vach and H. Walther
Laser Spectroscopy VII, Springer Series in Optical
Sciences 1985, 326
- /6.2/ H. Vach, J. Häger, B. Simon, C. Flytzanis and H. Walther
Mat.Res.Soc.Symp.Proc. 51 (1985) 25
- /6.3/ J. Häger, Y.R. Shen and H. Walther
Phys.Rev.A 31 (1985) 31
- /6.4/ J. Häger and H. Walther
J.Vac.Sci.Technol. B 3 (1985) 1490
- /6.5/ H. Asada and T. Matsui
Jpn. J.Appl.Phys. 21 (1982) 259
- /6.6/ H. Asada, Jpn. J.Appl.Phys. 20 (1981) 527
- /6.7/ J. Lapujoulade and Y. Lejay
J.Chem.Phys. 63 (1975) 1389
- /6.8/ J. Lapujoulade and Y. Lejay
Surface Sci. 46 (1974) 676
- /6.9/ J.P. Moran, H.Y. Wachman and L. Trilling
Phys.Fluids 12 (1969) 987
- /6.10/ A.R. Rudnicki and H.Y. Wachman
Surface Sci. 34 (1973) 679
- /6.11/ S. Yamamoto and R.E. Stickney
J.Chem.Phys. 47 (1967) 1091
- /6.12/ S. Yamamoto and R.E. Stickney
J.Chem.Phys. 53 (1970) 1594
- /6.13/ S.S. Fisher, O.F. Hagen and R.G. Wilmoth
J.Chem.Phys. 49 (1968) 1562
- /6.14/ K. Jakus and F.C. Hurlbut
Adv.Appl.Mech.Suppl. 5, 2 (1969) 1171
- /6.15/ M.N. Bishara and S.S. Fisher
J.Chem.Phys. 52 (1970) 5661
- /6.16/ R.B. Subbarao and D.R. Miller
J.Chem.Phys. 58 (1973) 5247
- /6.17/ C.W. Muhlhausen, J.A. Serri, J.C. Tully
G.E. Becker and M.J. Cardillo
Jsr. J. Chem. 22 (1982) 315
- /6.18/ H. Asada, Surface Sci. 110 (1981) 270

- /6.19/ H. Asada and Y. Ohno
Vakuum, 25 (1982) 485
- /6.20/ H. Asada, Surface Sci. 105 (1981) 579
- /6.21/ H. Asada, Surface Sci. 81 (1979) 386
- /6.22/ F. Frenkel, J. Häger, W. Krieger and H. Walther
Springer Series in Chemical Physics
Surface Studies with Lasers (1983) 143
- /6.23/ R.M. Logan and R.E. Stickney
J.Chem.Phys. 44 (1966) 195
- /6.24/ J. Doll, J.Chem.Phys. 59 (1973) 1038
- /6.25/ W.L. Nichols and J.H. Weare
J.Chem.Phys. 63 (1975) 379
- /6.26/ W.L. Nichols and J.H. Weare
J.Chem.Phys. 62 (1975) 3754
- /6.27/ W.L. Nichols and J.H. Weare
J.Chem.Phys. 66 (1977) 1075
- /6.28/ J. Böheim and W. Brenig
Z.Phys. B41 (1981) 243
- /6.29/ J. Stutzki and W. Brenig
Z.Phys. B 45 (1981) 49
- /6.30/ R. Sedlmeir and W. Brenig
Z.Phys. B 36 (1980) 245
- /6.31/ E.K. Grimmelmann, J.C. Tully and M.J. Cardillo
J.Chem. Phys. 72 (1980) 1039
- /6.32/ C. Steinbrüchel, Surface Sci. 115 (1982) 247
- /6.33/ C. Steinbrüchel, Chem. Phys. Lett. 76 (1980) 58
- /6.34/ C. Steinbrüchel and L.D. Schmidt
J.Phys.Chem.Solids 34 (1973) 1378
- /6.35/ C. Steinbrüchel, Surface Sci. 66 (1977) 131
- /6.36/ J.A. Barker and D.J. Auerbach
Chem.Phys.Lett. 67 (1979) 393
- /6.37/ H. Asada, Jpn.J.Appl.Phys. 19 (1980) 2055
- /6.38/ R. Brako, Surface Sci. 123 (1982) 439
- /6.39/ R. Brako and D.M. News
Surface Sci. 117 (1982) 42

- /6.40/ R. Sau and R.P. Merrill
Surface Sci. 34 (1973) 268
- /6.41/ K.C. Janda, J.E. Hurst, C.A. Becker, J.P. Cowin, L. Wharton and
D.J. Auerbach
Surface Sci. 93 (1980) 270
- /6.42/ K.C. Janda, J.E. Hurst, C.A. Becker, J.P. Cowin, D.J. Auerbach and
L. Wharton
J.Chem.Phys. 72 (1980) 2403
- /6.43/ K.C. Janda, J.E. Hurst, J. Cowin, L. Wharton and D.J. Auerbach
Surface Sci. 130 (1983) 395
- /6.44/ J.E. Hurst, L. Wharton, K.C. Janda and D.J. Auerbach
J.Chem.Phys. 78 (1983) 1559
- /6.45/ J.E. Hurst, C.A. Becker, J.P. Cowin, K.C. Janda, L. Wharton and
D.J. Auerbach
Phys.Rev.Lett. 43 (1979) 1175
- /6.46/ J.E. Hurst, L. Wharton, K.C. Janda, and D.J. Auerbach
J.Chem.Phys. 83 (1985) 1576
- /6.47/ D.J. Auerbach, C. Becker, J. Cowin and L. Wharton
Appl.Phys. 14 (1977) 141
- /6.48/ R.M. Aten, D. Blanchard, L.R. Allen, E.R. Conrad, M. Nelson and
T. Engel
Surface Sci. 183 (1987) 515
- /6.49/ G.M. Rosenblatt, Acc. Chem. Res. 14 (1981) 42
- /6.50/ C.E. Brown and P.G. Hall
J.Coll.Interf. Sci. 42 (1973) 334
- /6.51/ J. Häger und Y.R. Shen, 1985
- /7.1/ Prof. Flytzanis, private communication 1987
- /7.2/ Dr. Häger and Prof. Kuze, private communication 1987
- /7.3/ F. Frenkel, J. Häger, W. Krieger and H. Walther,
G. Ertl, H. Robota, J. Segner and W. Vielhaber
"Surface Studies with Lasers", Springer Series in
Chemical Physics (1983) 143
- /7.4/ F. Frenkel, J. Häger, W. Krieger, H. Walther and G. Ertl,
J. Segner and W. Vielhaber
Chem. Phys.Lett. 90 (1982) 225
- /7.5/ F. Frenkel, J. Häger, W. Krieger and H. Walther, and
C.T. Campbell, G. Ertl, H. Knipers and J. Segner
Phys.Rev.Lett. 46 (1981) 152

- /7.6/ D. Ettinger, K. Honma, M. Keil and J.C. Polanyi
Chem.Phys.Lett. 87 (1982) 413
- /7.7/ J.W. Hepburn, K. Honma, M. Keil, F.J. Northrup, G. Ogram,
J.C. Polanyi, J.M. Williamson and R.J. Wolf
"Frontiers of Chemistry", Oxford, Pergamon (1982) 359
- /7.8/ B.D. Kay and T.D. Raymond
Chem.Phys.Lett. 130 (1986) 79
- /7.9/ B.D. Kay and T.D. Raymond
J.Chem.Phys. 85 (1986) 4140
- /7.10/ B.D. Kay and A.J. Grimley
Chem.Phys.Lett. 127 (1986) 303
- /7.11/ B.D. Kay and T.D. Raymond
Chem.Phys.Lett. 127 (1986) 309
- /7.12/ G.M. McClelland, G.D. Kubiak, H.G. Rennagel and R.N. Zare
Phys.Rev.Lett. 46 (1981) 831
- /7.13/ J.B. Cross and J.B. Lurie
Chem.Phys.Lett. 100 (1983) 174
- /7.14/ Dissertation H. Vach, Juli 1987
- /7.15/ A.C. Luntz, A.W. Kleyn and D.J. Auerbach
J.Chem.Phys. 76 (1982) 737
- /7.16/ A.W. Kleyn, A.C. Luntz, and D.J. Auerbach
Phys.Rev.Lett. 47 (1981) 1169
- /7.17/ A.W. Kleyn, A.C. Luntz and D.J. Auerbach
Surface Sci. 117 (1982) 33
- /7.18/ G.D. Kubiak, J.E. Hurst, Jr., H.G. Rennagel, G.M. McClelland
and R.N. Zare
J.Chem.Phys. 79 (1983) 5163
- /7.19/ J. Häger, C. Pfeiffer, C. Geisreiter and C. Flytzanis, 1987
- /8.1/ J.A. Barker and D.J. Auerbach
Surface Sci. Rep. 4 (1985) 1
- /8.2/ A. Nyman and J.B.C. Petterson
J.Chem.Phys. 86 (1987) 5825
- /8.3/ G. Nyman and L. Holmlid
Surface Sci. 157 (1985) 61
- /8.4/ G. Nyman and L. Holmlid
J.Chem.Phys. 85 (1986) 6163

- /8.5/ L. Holmlid, A. Sigurdson and G. Nyman
Surface Sci. 119 (1982) 107
- /8.6/ R.W. Gurney, Phys. Rev. 88 (1952) 465
- /8.7/ J.C. Tully and M.J. Cardillo
Science 223 (1984) 445
- /8.8/ C.W. Muhlhausen, L.R. Williams and J.C. Tully
J.Chem.Phys. 83 (1985) 2594
- /8.9/ J.C. Tully, C.W. Muhlhausen and L.R. Ruby
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 86 (1982) 433
- /8.10/ H. Mori, Progr.Theor.Phys. 33 (1965) 423
- /8.11/ R. Kubo, Rep.Progr.Theor.Phys. 29 (1966) 255
- /8.12/ S.A. Adelman and J.D. Doll
J.Chem.Phys. 64 (1976) 2375
- /8.13/ M.C. Wang and G.E. Uhlenbeck
Rev.Mod.Phys. 17 (1945) 323
- /8.14/ J.C. Tully, G.H. Gilmer and M. Shugard
J.Chem.Phys. 71 (1979) 1630
- /8.15/ M.S. Shugard, J.C. Tully and A. Nitzan
J.Chem.Phys. 69 (1978) 336
- /8.16/ A. Nitzan, M.S. Shugard and J.C. Tully
J.Chem.Phys. 69 (1978) 2525
- /8.17/ A. Nitzan and J.C. Tully
J.Chem.Phys. 78 (1983) 3959
- /8.18/ J.C. Tully, J.Vac.Sci.Technol. A3 (1985) 1664
- /8.19/ R.R. Lucchese and J.C. Tully
J.Chem.Phys. 80 (1984) 3451
- /8.20/ C.W. Muhlhausen, J.A. Serri, J.C. Tully, G.E. Becker and
M.J. Cardillo
Jsr.J.Chem. 22 (1982) 315
- /8.21/ C. Lim, J.C. Tully, A. Amirav, P. Trevor and M.J. Cardillo
J.Chem.Phys. 87 (1987) 1808
- /8.22/ A. Amirav, M.J. Cardillo, P.L. Trevor, C. Lim and J.C. Tully
J.Chem.Phys. 87 (1987) 1796
- /8.23/ A. Amirav and M.J. Cardillo
Phys.Rev.Lett. 57 (1986) 2299

- /8.24/ J.A. Serri, J.C. Tully and M.J. Cardillo
J.Chem.Phys. 79 (1983) 1530
- /8.25/ J.C. Tully, Acc.Chem.Res. 14 (1981) 188
- /8.26/ R.R. Lucchese and J.C. Tully
Surface Sci. 137 (1983) 570
- /8.27/ J.C. Polanyi and R.J. Wolf
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 86 (1982) 356
- /8.28/ J.C. Polanyi and R.J. Wolf
J.Chem.Phys. 82 (1985) 1555
- /8.29/ J.P. Cowin, C.F. Yu, S.J. Sibener and J.E. Hurst
J.Chem.Phys. 75 (1981) 1033
- /8.30/ J.P. Cowin, C.F. Yu, S.J. Sibener and L. Wharton
J.Chem.Phys. 79 (1983) 3537
- /8.31/ K.B. Whaley, J.C. Light, J.P. Cowin and S.J. Sibener
Chem.Phys.Lett. 89 (1982) 89
- /8.32/ C.F. Yu, K.B. Whaley, C.S. Hogg and S.J. Sibener
Phys.Rev.Lett. 51 (1983) 2210
- /8.33/ C.T. Rettner, L.A. Delouise, J.P. Cowin and D.J. Auerbach
Chem.Phys.Lett. 118 (1985) 355
- /8.34/ S. Tanaka and S. Sugano
Surface Sci. 136 (1984) 488
- /8.35/ S. Tanaka and S. Sugano
Surface Sci. 143 (1984) L371
- /8.36/ R.J. Wolf, D.C. Collins and H.R. Mayne
Chem.Phys.Lett. 119 (1985) 533
- /8.37/ J.E. Hurst, G.D. Kubiak and R.N. Zare
Chem.Phys.Lett. 93 (1982) 235
- /8.38/ J.M. Bowman and S.C. Park
J.Chem.Phys. 77 (1982) 5441
- /8.39/ S.C. Park and J.M. Bowman
J.Chem.Phys. 80 (1984) 2183
- /8.40/ S.C. Park and J.M. Bowman
J.Chem.Phys. 80 (1984) 2191
- /8.41/ J.M. Bowman and S.C. Park
J.Chem.Phys. 76 (1982) 1168

- /8.42/ A.E. DePristo and L.C. Geiger
Surface Sci. 176 (1986) 425
- /8.43/ A.E. DePristo, Surface Sci. 137 (1984) 130
- /8.44/ A.E. DePristo, Surface Sci. 141 (1984) 40
- /8.45/ C. Lee, R.F. Grote and A.E. DePristo
Surface Sci. 145 (1984) 466
- /8.46/ A.M. Richard and A.E. DePristo
Surface Sci. 134 (1983) 338
- /8.47/ J. Misewich, P.L. Houston and R.P. Merrill
J.Chem.Phys. 82 (1985) 1577
- /8.48/ J. Misewich, C.N. Plum, G. Blyholder, P.L. Houston and R.P. Merrill
J.Chem.Phys. 78 (1983) 4245
- /8.49/ J.A. Barker, A.W. Kleyn and D.J. Auerbach
Chem.Phys.Lett. 97 (1983) 9
- /8.50/ H. Voges and R. Schinke
Chem.Phys.Lett. 95 (1983) 221
- /8.51/ H. Voges and R. Schinke
Chem.Phys.Lett. 100 (1983) 245
- /8.52/ D.J. Kouri and R.B. Gerber
Jsr. J.Chem. 22 (1982) 321
- /8.53/ E. Zamir and R.D. Levine
Chem.Phys.Lett. 104 (1984) 143
- /8.54/ T. Brunner, R. Brako and W. Brenig
Phys.Rev. A 35 (1987) 5266
- /8.55/ A. Mödl, T. Gritsch, F. Budde, T.J. Chuang and G. Ertl
Phys.Rev.Lett. 57 (1986) 384
- /8.56/ J. Kimman, C.T. Rettner, D.J. Auerbach, J.A. Barker and
J.C. Tully
Phys.Rev.Lett. 57 (1986) 2053
- /8.57/ W. Brenig, H. Kasai and H. Müller
Surface Sci. 161 (1985) 608
- /8.58/ W. Brenig, Z. Phys. B 48 (1982) 127
- /8.59/ U. Leuthäusser, Z. Phys. B 50 (1983) 65
- /8.60/ A. Mödl, H. Robota, J. Segner, W. Vielhaber, M.C. Lin and
G. Ertl
J.Chem.Phys. 83 (1985) 4800

- /8.61/ R. Schinke, Chem.Phys. 34 (1978) 65
- /8.62/ W. Schepper, U. Ross and D. Beck
Z.Phys. A 290 (1979) 131
- /8.63/ J.A. Serri, C.H. Becker, M.B. Elbel, J.L. Kinsey, W.P. Moskowitz
and D.E. Pritchard
J.Chem.Phys. 74 (1981) 5116
- /8.64/ J.D. Doll and D.R. Dion
J.Chem.Phys. 65 (1976) 3762
- /8.65/ G.D. Kubiak, J.E. Hurst, H.G. Rennagel, G.M. McClelland
and R.N. Zare
J.Chem.Phys. 79 (1983) 5163
- /8.66/ J.M. Bowman and J.L. Gossage
Chem.Phys.Lett. 96 (1983) 481
- /8.67/ R.R. Cavanagh and D.S. King
Phys.Rev.Lett. 47 (1981) 1829
- /8.68/ J.W. Gadzuk, U. Landman, E.J. Kuster, C.L. Cleveland and
R.N. Barnett
Phys.Rev.Lett. 49 (1982) 426
- /8.69/ S.E. Bialkowski
J.Chem.Phys. 78 (1983) 600
- /8.70/ D.S. King and R.R. Cavanagh
J.Chem.Phys. 76 (1982) 5634

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit mit beigetragen haben:

Herrn Professor H. Walther für die Vergabe des Themas, die finanzielle Unterstützung der Arbeit und einige richtungsweisende Vorschläge.

Herrn Professor Ch. Flytzanis von der Ecole Polytechnique für viele interessante Diskussionen.

Herrn Professor H. Kuze für einige nützliche Mitteilungen und die rasche Übersetzung umfangreicher japanischer Veröffentlichungen.

Herrn Dr. Häger für die Betreuung und die Unterstützung bei der Durchführung einiger Messungen.

Herrn C. Geisreiter und Herrn A. Horn für ihre tatkräftige Hilfe und Beratung bei vielen praktischen Problemen.

Der Werkstatt des MPQ für die sorgfältige Durchführung aller mechanischen Arbeiten.

Frau J. Pfister für die Durchführung vieler Tuschezeichnungen, und
Frau Kraus für das rasche und ordentliche Schreiben der gesamten Arbeit.

Lebenslauf

- 11.2.1957 Geboren in Offenbach am Main;
- 1964 - 1967 Volksschulbesuch an der Schillerschule
in Darmstadt;
- 1967 - 1976 Oberschulbesuch mit Abitur am
Ludwig-Georgs-Gymnasium in Darmstadt;
- 1976 Verschiedene Tätigkeiten in der Industrie;
- 1976 - 1978 Studium der Physik an der
Technischen Hochschule Darmstadt mit Vordiplom;
- 1978 - 1984 Studium der Physik an der
Technischen Hochschule München
mit Diplomabschluß;
- 1984 - 1987 Doktorarbeit am Max-Planck-Institut für Quantenoptik
in Garching bei München;
- Seit 1.10.1987 Mitarbeiter der Dornier-System GmbH
auf dem Gebiet der Telekommunikation.

